ZUR PHOTOCHEMIE DER CYCLOADDITIONEN

Vierringsynthesen durch photosensibilisierte Cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid und Dimethylmaleinsäureanhydrid an Alkene und Alkine

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

WILLY HARTMANN

aus Kassel

Göttingen 1965

ZUR PHOTOCHEMIE DER CYCLOADDITIONEN

Ringsynthesen durch photosensibilisierte Cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid und Dimethylmaleinsäureanhydrid an Alkene und Alkine

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

WILLY HARTMANN

aus Kassel

Göttingen 1968

D 7

ZUR PHOTOCHEMIE DER CYCLOADDITIONEN

Vierringsynthesen durch photosensibilisierte Cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid und Dimethylmaleinsäureanhydrid an Alkene und Alkine

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

WILLY HARTMANN

aus Kassel

Göttingen 1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Referent: Prof. Dr. G.O.Schenck
Korreferent: Prof. Dr. H.Brockmann

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Febr. 1965

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 1961 bis Februar 1964 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G.O.Schenck im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr, durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G.O.Schenck, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein reges Interesse und großzügige Unterstützung.

Herr Dr. R. Steinmetz trug wesentlich zu meiner Einarbeitung in das Gebiet der Photochemie bei. Ihm danke ich außerdem für zahlreiche anregende Diskussionen sowie für die Interpretation der Kernresonanzspektren.

ZUR PHOTOCHEMIE DER CYCLOADDITIONEN:

Vierringsynthesen durch photosensibilisierte Cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid und Dimethylmaleinsäureanhydrid an Alkene und Alkine

EINLEITUNG 1

PROBLEMSTELLUNG 2

A. PRÄPARATIVER TEIL

A.1 Sensibilisierte photochemische Reaktionen von Maleinsäureanhydrid mit ungesättigten Verbindungen

A.1.1 Verhalten bei Bestrahlung in Gegenwart acyclischer und cyclischer Olefine

A.1.1.1 Bisherige Befunde 4

A.1.1.2 Eigene Befunde 4

A.1.2 Photochemische Umsetzungen mit Enolestern 7

A.1.2.1 Zu photochemischen Reaktionen des MSA mit den Enolacetaten des Cyclopentanons, Cycloheptanons und Cyclooctanons 7

A.1.2.2 Zur Bestrahlung von MSA und Isobutyraldehydenolacetat in Aceton 9

A.1.2.3 Das MSA/Cyclohexanonenolacetat-Addukt 9

A.1.2.4 Das MSA/Vinylencarbonat-Addukt 12

A.1.3 Photosensibilisierte Cycloadditionen von MSA an Halogenolefine 14

A.1.3.1 Das MSA/1-Chlor-cyclohexen-(1)-Addukt 14

A.1.3.2 Das MSA/2-Chlor-propen-Addukt 19

A.1.3.3 Das MSA/2.2-Dimethyl-3-chlor-buten-(3)-Addukt 20

A.1.3.4	Das MSA/1-Chlor-2-methyl-propen-(1)-Addukt	20
A.1.3.5	Das MSA/2.3-Dichlor-propen-(1)-Addukt	21
A.1.3.6	Das MSA/1.1-Dichlor-2-methyl-propen-(1)-Addukt	22
A.1.3.7	Photosensibilisierte Cycloadditionen von MSA an cis- und trans-Dichloräthylen	23
A.1.3.8	Zur Bestrahlung von MSA in Tri- bzw. Tetrachloräthylen	28
A.1.3.9	Die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an cis-Dibromäthylen	29
A.1.4	Photosensibilisierte Cycloadditionen von MSA an Alkine	30
A.1.4.1	Das MSA/Butin-(2)-Addukt	32
A.1.4.2	Das MSA/n-Hexin-(1)-Addukt	35
A.1.4.3	Das MSA/3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3)-acetat-Addukt	37
A.1.4.4	Das MSA/1-Äthinyl-cyclohexanol-(1)-acetat-Addukt	38
A.1.4.5	Photochemische Umsetzungen von MSA mit Acetaten primärer und sekundärer Äthinylcarbinole	38
A.1.4.6	Zu Bestrahlungen von MSA in 3-Chlor- und 3-Brom-propin-(1)	39
A.2	Photosensibilisierte Cycloadditionen von DMSA an ungesättigte Verbindungen	39
A.2.1	Photosensibilisierte Cycloadditionen von DMSA an Olefine	40
A.2.2	Photosensibilisierte Cycloadditionen von DMSA an Enolacetate	42
A.2.3	Photosensibilisierte Cycloadditionen von DMSA an Chlorolefine	44
A.2.3.1	Das DMSA/1-Chlor-2-methyl-propen-(1)-Addukt	44
A.2.3.2	Die Cycloaddukte von DMSA an cis- und trans-Dichloräthylen	44
A.2.3.3	Das DMSA/Trichloräthylen-Addukt	46

A.2.3.4 Das DMSA/Tetrachloräthylen-Addukt 49

A.2.4 Photosensibilisierte Cycloadditionen von DMSA an Alkine 49
A.2.4.1 Das DMSA/Butin-(2)-Addukt 49
A.2.4.2 Das DMSA/3-Chlor-propin-(1)-Addukt 51
A.2.4.3 Das DMSA/3-Brom-propin-(1)-Addukt 51

B. THEORETISCHER TEIL

B.1 Substituenteneinflüsse bei photochemischen Reaktionen von MSA mit Olefinen und Alkinen

B.1.1 Beeinflussung der Reaktionen durch Substitution des Olefins 53
B.1.2 Beeinflussung der Reaktionen durch Substitution des MSA 56
B.1.3 Zur photosensibilisierten Cycloaddition von MSA und DMSA an die C-C-Dreifachbindung 57

B.2 Zum Mechanismus der photosensibilisierten Vierringbildung

B.2.1 Nachweis der Sensibilisatorwirkung des Benzophenons 58
B.2.2 Die Beeinflussung der Benzpinakonbildung bei Bestrahlung von Benzophenon in Isopropanol durch MSA, DMSA und verschiedene Chlorolefine und Halogenalkine 59
B.2.3 Zum Mechanismus der Sensibilisatorwirkung des Benzophenons 63
B.2.4 Zur Frage des ein- bzw. zweistufigen Mechanismus der Vierringbildung 67

B.2.5 Die Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung bei der photosensibilisierten C_4-Cycloaddition von MSA an cis-Dichloräthylen 69

C. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE 74

D. LITERATURVERZEICHNIS 76

E. EXPERIMENTELLER TEIL 80

Allgemeine Hinweise

Tabellen, Abbildungen und Strukturformeln sind fortlaufend numeriert.

Die im Text angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes Maleinsäureanhydrid bzw. Dimethylmaleinsäureanhydrid.

Die im experimentellen Teil E beschriebenen Versuche sind in der durch die Abhandlung im präparativen Teil A und theoretischen Teil B vorgegebenen Reihenfolge geordnet und sind mit EA und EB bezeichnet.

Literaturhinweise, - Bezifferung in runden Klammern-, sind im Anschluß an die Zusammenfassung der Ergebnisse in alphabetischer Reihenfolge der Autorennamen zusammengestellt.

Einleitung

Die Darstellung von substituierten Cyclobutanen und Cyclobutenen durch Cycloadditionen ungesättigter Verbindungen hat sich als ein wichtiger Syntheseweg erwiesen. Solche Cycloadditionen können sowohl thermisch (75) als auch photochemisch (89 , 58 , 54) ausgeführt werden. Von den beiden genannten Darstellungsmöglichkeiten ist der photochemische Weg von besonderem präparativem Interesse, da viele bisher auf andere Weise nicht oder nur sehr schwer erhältliche Cyclobutanderivate so leicht zugänglich geworden sind.

Photochemische Cyclobutansynthesen schienen zunächst nur auf Dimerisationen (z. B. von Zimtsäure, Acenaphthylen, Stilben, Cumarinen, Chinonen und α,ß-ungesättigten Ketonen) (89) beschränkt zu sein. 1955 jedoch gelang es G. KOLTZENBURG (51), in einer Photoreaktion Durochinon an Cyclohexadien-(1.3) zu addieren. Hiermit war zum ersten Male eine Photoreaktion zweier verschiedener Komponenten unter Cyclobutanbildung gelungen. Weitere Beispiele photochemischer C_4-Cocyclomerisationen (83) stellen die von G. PFUNDT (66) durchgeführten Additionen von Chloranil an Stilben, Styrol und Acenaphthylen dar (80).

H.J.F. ANGUS und D. BRYCE-SMITH (4) fanden eine ungewöhnliche Cycloaddition unter Cyclobutanbildung bei der Bestrahlung von Maleinsäureanhydrid in Benzol. G.O. SCHENCK, G. KOLTZENBURG und H. GROßMANN (79) machten im Rahmen der Untersuchungen über die durch Benzophenon photosensibilisierte Addition von Isopropanol an Malein- und Fumarsäure die zunächst unverständliche Beobachtung, daß eine analoge Addition von Isopropanol an MSA [+)] in Benzol völlig inhibiert wird und nur ein hochschmelzendes Addukt entsteht. Dank der Publikation von H.J.F. ANGUS und D. BRYCE-SMITH (4) konnten G.O. SCHENCK und R. STEINMETZ (81) dieses Produkt mit dem von den Autoren formulierten 2:1-Addukt von MSA an Benzol identifizieren. SCHENCK u. STEINMETZ gelang es, die erwähnte Photoaddition von MSA an Benzol durch Benzophenon zu sensibilisieren und auf weitere Aromaten wie Toluol,

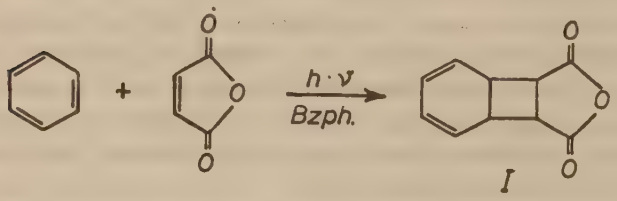
---

+) Diese Abkürzung steht hier und in der folgenden Abhandlung für Maleinsäureanhydrid.

o-Xylol, Chlorbenzol und Benzylchlorid zu übertragen (81). Die durch Benzophenon photosensibilisierte Addition von MSA an Benzol ist der erste Fall einer durch eine Carbonylverbindung sensibilisierten Cyclobutansynthese. Später konnten D. BRYCE-SMITH und B. VICKERY (18) ein 1:1-Cycloaddukt von MSA an Phenanthren photosensibilisiert darstellen. Von G.O.SCHENCK u. Mitarb. (85) wird die photosensibilisierte Dimerisation von MSA und Derivaten in Lösung beschrieben. Die Anwendung der Photosensibilisierung auf die Photocyclodimerisation von olefinischen Verbindungen eröffnet weitere neue Synthesewege für die Darstellung von Cyclobutanderivaten.+)

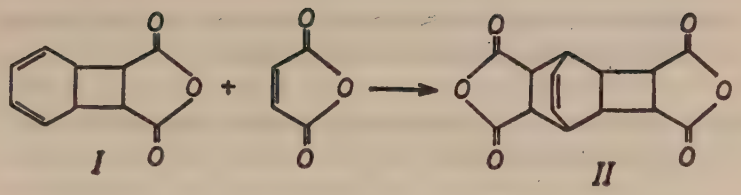
Problemstellung

Die photosensibilisierte Addition von MSA an Benzol führt zu einem Benzol/MSA-1:2-Addukt II (81). Hierbei bildet sich zunächst durch 1.2-Addition das Monoaddukt I mit Cyclobutanstruktur. Das entstandene 1.3-Dien-System reagiert dann in



einem weiteren Schritt mit einer zweiten Molekel MSA zum beobachteten 1:2-Addukt II.

+) Eine Übersicht über diese Reaktionen findet sich im Bull. Soc. Chim. Belges 71, 781 (1962)



I II

Die bei der photosensibilisierten Addition von MSA an Benzol und andere Aromaten wie Toluol, o-Xylol und Chlorbenzol im ersten Schritt erfolgende Cyclobutanbildung bedingt eine Aufhebung des aromatischen Systems. Aus energetischen Gründen war daher zu erwarten, daß sich auch einfachere ungesättigte Verbindungen für photochemische Vierringsynthesen mit MSA eignen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die photosensibilisierte C_4-Cycloaddition von MSA an Aromaten auf Olefine und Alkine zu übertragen, um somit neue präparative Wege zu Cyclobutan- und Cyclobutenderivaten zu erschließen. Durch Verwendung verschiedenartig substituierter Olefine und Alkine wie auch durch Austausch des MSA gegen DMSA [+)] sollten reaktionsfördernde und -hemmende Einflüsse untersucht und charakterisiert werden. Eine weitere Aufgabe bestand darin, die sich aus der Struktur der Reaktionsprodukte sowie aus der Einheitlichkeit und Stereoselektivität der photochemischen C_4-Cocycloadditionen ergebenden Hinweise zur Diskussion der photosensibilisierten C_4-Cycloaddition heranzuziehen. Hierbei interessierte vor allem die Wirkungsweise des Sensibilisators.

+) Diese Abkürzung steht hier und in der folgenden Abhandlung für Dimethylmaleinsäureanhydrid.

A. Präparativer Teil

A.1 Sensibilisierte photochemische Reaktionen von Maleinsäureanhydrid mit ungesättigten Verbindungen

A.1.1 Verhalten bei Bestrahlung in Gegenwart acyclischer und cyclischer Olefine

A.1.1.1 Bisherige Befunde

Beim Studium der Literatur fällt auf, daß photochemische Umsetzungen von MSA mit olefinischen Substraten bisher nur in wenigen Fällen durchgeführt worden sind. So beschreibt G.E. HULSE (47) eine photochemisch initiierte Reaktion von MSA mit 3-Chlor-2-(chlormethyl)-propen-(1) in Benzol oder Cyclohexan, die ausschließlich zu MSA/Olefin-Copolymeren führt. Je nach Reaktionsbedingungen fallen die stets niedermolekularen Copolymeren als viskose Flüssigkeiten oder weiche Festsubstanzen an. Auch die in zahlreichen Fällen untersuchten thermischen Umsetzungen von MSA mit Olefinen wie Äthylen (48), n-Octen-(1) (32) und Tetramethyläthylen (11) in Gegenwart von Radikalstartern wie Benzoylperoxid liefern polymere Mischaddukte. Eine zu monomeren Reaktionsprodukten führende Reaktion zwischen MSA und Olefinen stellt die von K. ALDER (2) entdeckte " En-Synthese" dar, die nach dem Prinzip der indirekt substituierenden Addition in Allylstellung Bernsteinsäurederivate, jedoch keine Cycloaddukte liefert. Nach neueren Untersuchungen verläuft diese Reaktion jedoch nicht radikalisch (1 , 7).

A.1.1.2 Eigene Befunde

Bestrahlungen von MSA und Olefinen wie n-Hepten-(1), Tetramethyläthylen und Cyclohexen in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator liefern Reaktionsprodukte, bei denen es sich nach Analyse zwar um 1:1-Addukte von MSA an das jeweilige Olefin,

nach Molgewicht und Eigenschaften aber um Copolymere handelt. Die pulvrigen, amorphen Reaktionsprodukte sind praktisch unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Cyclohexan und n-Hexan, leicht löslich dagegen in Methanol, Aceton und Essigester. Die Produkte besitzen keine scharfen Schmelzpunkte. Stattdessen tritt unter teilweiser Zersetzung Erweichung in einem größeren Temperaturbereich ein. Molgewichtsbestimmungen nach Rast in Campher liefern Werte in der Größenordnung von 1000 (s. Tab. 1).

Tab. 1

Copolymeres	Umsatz (g/h)	Molgewicht	Erweichungspunkt (°C)
MSA/n-Hepten-(1)	2.2	942 $(C_{11}H_{16}O_3)_{4.8}$	146-152
MSA/Tetramethyl-äthylen	1.0	1130 $(C_{10}H_{14}O_3)_{6.2}$	158-164 243-255 a) 92-110 b)
MSA/Cyclohexen	2.3	919 $(C_{10}H_{12}O_3)_{5.1}$	172-178 200-230 a) 94-113 b)

a) Polycarbonsäure; b) Polymethylester

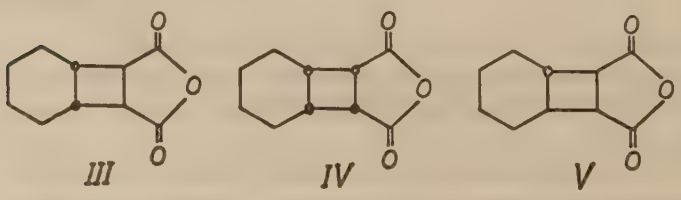
Im Einklang mit den polymeren Strukturen der Reaktionsprodukte befinden sich auch deren IR-Spektren. Sie zei-

gen neben einzelnen schwachen Gerüstschwingungsbanden das für gesättigte 5-Ring-Anhydride charakteristische Bandenpaar bei 1785 und 1850/cm. Hiermit wird sichergestellt, daß in den Copolymeren tatsächlich MSA mit unveränderter Anhydridgruppierung eingebaut ist.

Eigentümlicherweise zeigen weder Olefine wie Cyclohexen oder Tetramethyläthylen noch MSA eine Neigung zur radikalischen Homopolymerisation. Da also beim Aufbau der MSA/Olefin-Copolymeren die Radikalstelle im olefinischen Teil kaum die Tendenz hat, mit einem monomeren Olefin zu reagieren und entsprechend ein Polymaleinsäureanhydridradikal nicht mit monomerem MSA, sollten in den Copolymeren die Olefin- und MSA-Grundbausteine in alternierender Reihenfolge angeordnet sein.

Als Polyanhydride lösen sich die MSA/Olefin-Copolymeren in heißer 2n Natronlauge. Durch Ansäuern solcher Lösungen werden feste amorphe Polycarbonsäuren erhalten, die, mit Diazomethan verestert, die entsprechenden Polymethylester ergeben. Die Copolymeren reagieren weder mit $KMnO_4$/Aceton noch mit Br_2/Eisessig, sodaß nicht auf olefinische Endgruppen geschlossen werden kann. Alle bisherigen Beobachtungen sprechen also dafür, daß es sich um Cocyclo-Oligomere mit jeweils 4-5 Komponentenpaaren handelt.

Während bei der Bestrahlung von MSA in Cyclohexen in Gegenwart von Benzophenon offenbar nur Copolymere entstehen, liefert die entsprechende unsensibilisierte Reaktion monomere Cycloaddukte. J.A.BARLTROP und R.ROBSON (9) fanden, daß eine Lösung von MSA in Cyclohexen eine Absorptionsbande bei 270 mμ besitzt, die einem Donator-Acceptor-Komplex zuzuschreiben ist. Die selektive Anregung dieses Komplexes mit gefiltertem Licht liefert neben Substitutionsprodukten die stereoisomeren Cyclobutanderivate III, IV und V. Während in III und IV Vier- und



Sechsring cis-anelliert sind, liegt in V ein transverknüpftes Bicyclo[4.2.0]octan-System vor. Die Bildung copolymerer Produkte findet unter den von den Autoren gewählten Bedingungen nicht statt. Diese interessante Verhaltensweise wird im Zusammenhang mit der Frage nach dem Mechanismus der photosensibilisierten C_4-Cycloaddition eingehender diskutiert (vergl. hierzu S. 66).

A.1.2 Photochemische Umsetzungen mit Enolestern

Bei thermischen Umsetzungen von MSA mit Enolestern macht die bekannte Tendenz des MSA zur Copolymerisation die Bildung polymerer Mischaddukte zum energetisch begünstigten Prozeß. Typische Beispiele hierfür sind die von S.N. USHAKOV(95) sowie von C.C. UNRUH (94) und W.O. KENION (94) beschriebenen Copolymerisationen von MSA mit Vinylacetat bzw. Isopropenylacetat.

Auch bei den photochemischen Umsetzungen von MSA mit Enolestern, über die nachfolgend erstmalig berichtet wird, ist die Copolymerisation der dominierende Reaktionstyp. An zwei Beispielen wird jedoch gezeigt, daß eine Cycloaddition von MSA an Enolester grundsätzlich möglich ist.

A.1.2.1 Zu photochemischen Reaktionen des MSA mit den Enolacetaten des Cyclopentanons, Cycloheptanons und Cycloctanons

Die Enolacetate des Cyclopentanons, Cycloheptanons und Cyclooctanons scheinen zu photosensibilisierten Cycloadditionen mit MSA ungeeignet zu sein. Bei Bestrahlungen von MSA und den Enolacetaten der genannten Ketone in Aceton[+)] in Gegenwart von Benzophenon werden Reaktionsprodukte erhalten, die nach Analyse

[+)] Durch Blindversuche wurde sichergestellt, daß unter den gewählten Bedingungen Aceton lediglich als Lösungsmittel, nicht aber als Sensibilisator fungiert.

und Molgewichtsbestimmung sowie nach ihren Eigenschaften MSA/Enolacetat-Copolymere darstellen (s. Tab.2).

Tab. 2

Copolymeres	Umsatz (g/h)	Molgewicht	Erweichungspunkt (°C)
MSA/Cyclopentanonenolacetat	0.67	1188 $(C_{11}H_{12}O_5)_{5.3}$	ca. 145
MSA/Cycloheptanonenolacetat	0.08	741 $(C_{13}H_{16}O_5)_{2.9}$	83-108
MSA/Cyclooctanonenolacetat	0.23	897 $(C_{14}H_{18}O_5)_{3.4}$	135-155
MSA/Isobutyraldehydenolacetat	0.20	976 $(C_{10}H_{12}O_5)_{4.6}$	ca. 60

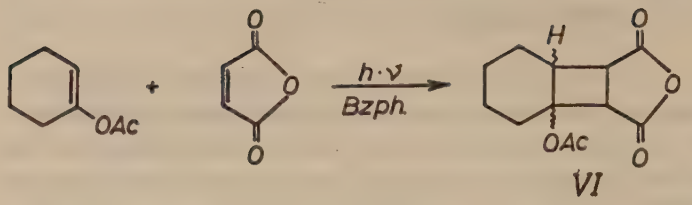
Bei den Substanzen handelt es sich um amorphe, farblose Pulver, die in einem größeren Temperaturbereich erweichen und in Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Chloroform und Cyclohexan unlöslich sind. Monomere Reaktionsprodukte lassen sich in den Mischpolymeren nicht nachweisen.

A.1.2.2 Zur Bestrahlung von MSA und Isobutyraldehydenol-acetat in Aceton

Wie die oben erwähnten photochemischen Umsetzungen von MSA und den Enolacetaten des Cyclopentanons, Cycloheptanons und Cyclooctanons, so führt auch die Bestrahlung von MSA und 2-Methyl-propen-1-yl-acetat, dem Enolacetat des Isobutyraldehydes, in Aceton in Gegenwart von Benzophenon zu einem polymeren Mischaddukt. Die Molgewichtsbestimmung ergibt einen Wert von 976, der etwa fünf Komponentenpaaren entspricht (s. Tab.2 S. 8). Das relativ bandenarme IR-Spektrum zeigt Carbonylfrequenzen bei 1800 und 1860/cm (gesättigtes Anhydrid) sowie bei 1750/cm (gesättigter Ester). Das Reaktionsprodukt besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt und reagiert weder mit Br_2/Eisessig noch $KMnO_4$/Aceton. Die weitere Aufarbeitung des Versuches liefert neben unumgesetzten Ausgangsmaterialien harzige Substanzen, in denen sich monomere Addukte nicht nachweisen lassen.

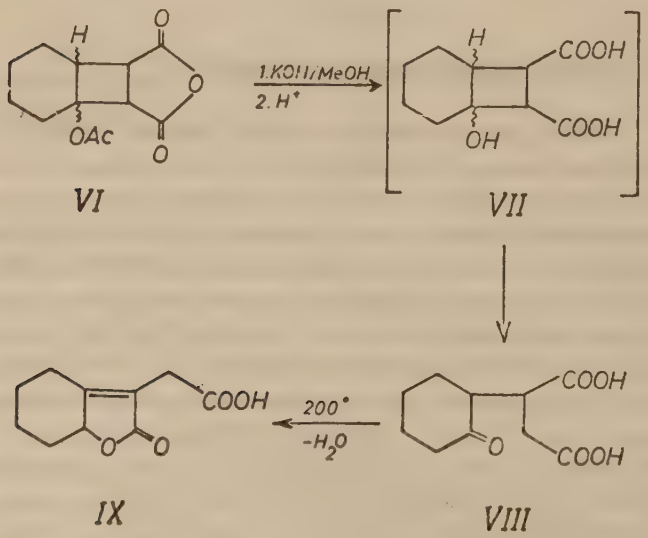
A.1.2.3 Das MSA/ Cyclohexanonenolacetat-Addukt

Während die Bestrahlungen von MSA und den Enolacetaten des Cyclopentanons, Cycloheptanons und Cyclooctanons in Gegenwart von Benzophenon in Aceton zu Copolymeren führen, liefert ein entsprechender Versuch unter Verwendung von Cyclohexanonenolacetat in 88-proz. Ausbeute eine kristalline Substanz vom Schmp. 148.5-150°. Nach Analyse und Molgewichtsbestimmung handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein 1:1-Addukt von MSA an das Enolacetat. Das IR-Spektrum des Adduktes zeigt das für gesättigte Anhydride charakteristische Bandenpaar bei 1800 und 1860/cm, sowie eine weitere intensive Bande bei 1750/cm, die einem gesättigten Ester (Acetat) zuzuschreiben ist. Da C=C-Valenzschwingungen fehlen, und das Addukt zudem weder mit Br_2/Eisessig noch mit $KMnO_4$/Aceton reagiert, wird für das Reaktionsprodukt Formel VI mit Cyclobutanstruktur angenommen.



VI

Durch wässrige Hydrolyse läßt sich das Photoaddukt VI in eine kristalline cis-Dicarbonsäure vom Schmelzpunkt 214-216° überführen, aus der durch Erhitzen mit Acetanhydrid das Addukt VI zurückerhalten wird. Alkalische Verseifung von VI mit 5-proz. methanolischer KOH bei Raumtemperatur liefert überraschend nicht die erwartete Hydroxydicarbonsäure VII. Stattdessen bildet sich in 89-proz. Ausbeute eine kristalline Dicarbonsäure (VIII) der Summenformel $C_{10}H_{14}O_5$ vom Schmp. 159-161°.



Das IR-Spektrum von VIII zeigt breite, intensive Banden bei 1720/cm (C=O von ges. COOH), 2500-3500/cm (ass.OH), jedoch keine Bande einer freien OH-Gruppe. VIII entsteht auch durch

saure Verseifung von VI mit 4n wässriger HCl. Aus VIII wird mit Acetylchlorid in 71-proz. Ausbeute Anhydrid VIIIa erhalten, das durch Hydrolyse wiederum in VIII übergeht. Im IR-Spektrum von VIIIa ist neben dem Anhydridbandenpaar bei 1780 und 1855/cm eine scharfe, intensive Bande bei 1695/cm vorhanden, die einem gesättigten Keton zuzuordnen ist. Der chemische Nachweis der Ketogruppe in VIII gelingt durch die Darstellung eines 2.4-Dinitrophenylhydrazons vom Schmp. 124-126°. Die thermische Umwandlung von VIII bei 200° führt unter Wasserabspaltung zur bekannten γ-Lactoncarbonsäure IX (70), womit VIII eindeutig als Cyclohexan-2-on-bernsteinsäure (70) identifiziert und gleichzeitig die Cyclobutanstruktur im Photoaddukt VI sichergestellt wird.

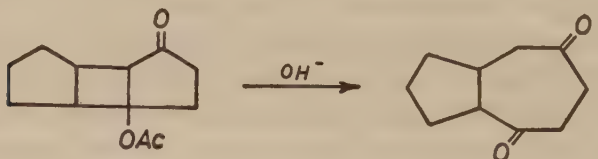
Eine sterische Zuordnung der Acetoxygruppe in VI, die sich in cis- oder in trans-Stellung zum Anhydridring befinden kann, ist nicht möglich. Außerdem muß eine trans-Verknüpfung des Vier- und Sechsringes in Erwägung gezogen werden, wie sie unabhängig voneinander von P. de MAYO (56) und J.A. BARLTROP und R. ROBSON (9) für die photochemisch hergestellten Cycloaddukte von MSA bzw. Maleinsäurediäthylester an Cyclohexen gefunden wurde.

Die glatte Umlagerung der als Zwischenprodukt formulierten Hydroxydicarbonsäure VII zur Ketodicarbonsäure VIII nach Art einer Retroaldolreaktion findet vermutlich in der Ringspannung des Bicyclo [4.2.0] octan-Systems ihre treibende Kraft. Eine ähnliche Umlagerung fanden bereits P.de MAYO und H. TAKESHITA (55) bei der photochemischen Cycloaddition von Acetylaceton an Cyclohexen. Für die Bildung des hierbei entstehenden 1.5-Diketones XI nehmen die Autoren als Zwischenprodukt das Ketol X mit

X XI

Bicyclo [4.2.0]octan-Struktur an. So zeigt das IR-Spektrum des ursprünglichen Bestrahlungsgutes eine intensive OH-Bande, die bereits bei gelindem Erwärmen des Substanzgemisches vollständig verschwindet.

In einer während der Abfassung der vorliegenden Arbeit erschienenen Mitteilung berichten P. de MAYO und H. HIKINO (57) über einige, der vorstehend beschriebenen photosensibilisierten Cycloaddition von MSA an Cyclohexanonenolacetat (s. S. 9,10) analoge photochemische Cycloadditionen mit Enolacetaten. Als Beispiel sei hier die zum Cycloaddukt XII führende photochemische Cycloaddition des Cyclopentandion-(1.3)-monoenolacetates an Cyclopenten erwähnt. Die basische Verseifung des Acetates XII führt zum Ketol, das sich spontan zum bicyclischen Diketon XIII in einer Retroaldolreaktion umlagert. XII verhält sich



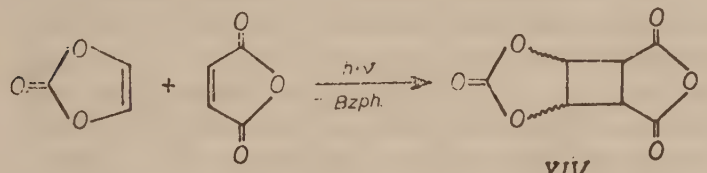
XII XIII

unter den gewählten Bedingungen analog wie das Photoaddukt VI aus MSA und Cyclohexanonenolacetat (vergl. S.10).

A.1.2.4 Das MSA/Vinylencarbonat-Addukt

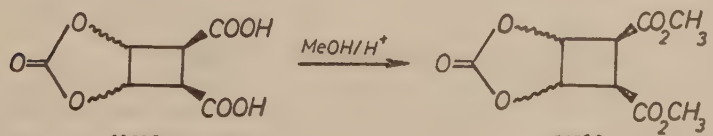
Ein interessanter Enolester liegt in dem von M.S. NEWMAN und R.W. ADDOR (62) erstmals synthetisierten Vinylencarbonat, dem cyclischen Carbonat des hypothetischen cis-Dihydroxyäthylens, vor. Wie MSA, so besitzt auch Vinylencarbonat eine starke Tendenz zur radikalischen Copolymerisation (53). Bei der Bestrahlung von MSA und Vinylencarbonat in Aceton in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator entsteht jedoch in bemerkenswert glatter Reaktion (87% Ausbeute) ein kristallines Produkt vom Schmp. 230-232° (Zers.). Die Bildung polymerer Mischaddukte wird unter den gewählten Bedingungen hingegen nicht beobachtet. Das Reaktionsprodukt stellt nach Analyse und Molgewichtsbestimmung ein 1:1-Addukt von MSA an Vinylencarbonat dar. Im Einklang mit der Struktur eines

1:1-Adduktes befindet sich auch das IR-Spektrum, das charakteristische Banden bei 1785 und 1845/cm (ges. Anhydrid) und bei 1825/cm (ges. cycl. Carbonat) aufweist. Die vermutete Cyclobutanstruktur des Adduktes wird durch das NMR-Spektrum sichergestellt. Die vier am Vierring befindlichen Protonen ergeben ein A_2B_2-Spektrum mit zwei aufgespaltenen Signalen bei $\tau = 4.4$ und $\tau = 5.8$. Das Addukt wird daher durch XIV wiedergegeben. Eine Entscheidung über die sterische Anordnung des Carbonatringes, der sich in cis- oder in trans-Stellung zum Anhydridring befinden kann, ist jedoch nicht möglich.



XIV

Durch kurzes Erwärmen des Anhydrides XIV mit wenig Wasser entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute die kristalline Dicarbonsäure XIVa vom Schmp. 206-209° (Zers.). Der Versuch, aus XIVa durch alkalische Verseifung des Carbonatringes die bisher nicht bekannte cis-3.4-Dihydroxy-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2) darzustellen, mißlingt. Stattdessen wird ein dunkelbraunes, harziges Substanzgemisch erhalten, dessen Charakterisierung und Auftrennung noch aussteht [+]. Die Umsetzung von XIVa mit Diazomethan führt überraschend zu einem gelbbraunem Harz und nicht zum erwarteten Dimethylester XIVb.



XIVa XIVb

[+] Hierbei handelt es sich möglicherweise um Folgeprodukte aldehydischer Zwischenstufen (vergl. Retroaldolreaktion, S.12).

Offensichtlich erfolgt bevorzugt eine Reaktion des Diazomethans mit dem Carbonatring. Dagegen läßt sich der Dimethylester XIVb vom Schmp. 127-129° durch saure Veresterung von XIVa mit Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen konz. Schwefelsäure glatt darstellen.

A.1.3 Photosensibilisierte Cycloadditionen von MSA an Halogenolefine

Bei Bestrahlungen von MSA in einfachen Olefinen wie n-Hepten-(1), Tetramethyläthylen oder Cyclohexen in Gegenwart von Benzophenon erfolgt Copolymerisation jedoch keine Cycloaddition(vergl. A.1.1, S. 4). Auch bei der Verwendung von Enolestern anstelle von einfachen Olefinen werden in der Mehrzahl der untersuchten Fälle polymere Mischaddukte erhalten (vergl. A.1.2, S.7). Diese Konkurrenzreaktion wird bei Bestrahlungen von MSA und Benzophenon in Halogenolefinen vollständig zugunsten der Cycloaddition unterdrückt.

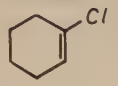
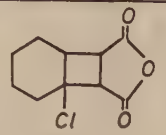
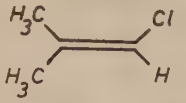
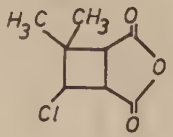
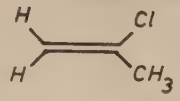
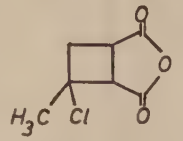
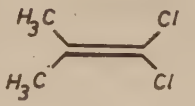
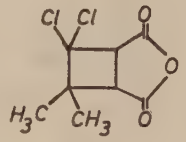
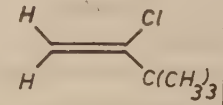
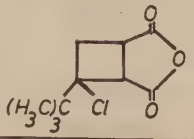
Die bisher bekannten thermischen Reaktionen von MSA mit Halogenolefinen wie Vinylchlorid (93), 2-Chlor-allylacetat (11) und 2.3-Dichlor-propen-(1) (5) führen dagegen wieder ausschließlich zu Copolymeren.

Zur Darstellung der in Tab.3 (S.15) aufgeführten Cyclobutanderivate dient bei genügender Löslichkeit des MSA das jeweilige Halogenolefin als Lösungsmittel, andernfalls wird durch Acetonzusatz (vergl. S.7) eine Bestrahlung in homogener Phase ermöglicht.

A.1.3.1 Das MSA/1-Chlor-cyclohexen-(1)-Addukt

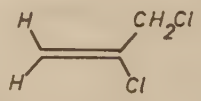
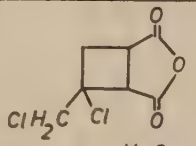
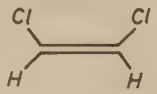
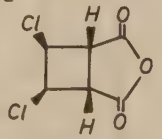
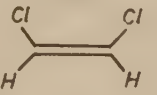
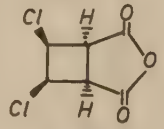
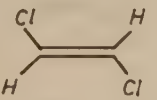
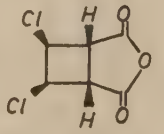
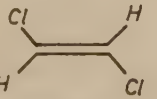
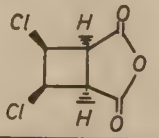
Die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an 1-Chlor-cyclohexen-(1) liefert in 82 proz. Ausbeute ein kristallines Addukt (XV) vom Schmp. 85-86°.

Tab. 3 Photosens. C_4-Cycloadditionen von MSA an Chlorolefine

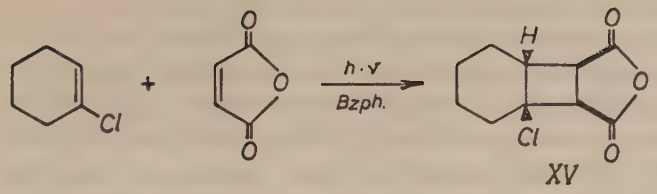
Chlorolefin	Addukt	Schmp. [°C]	Bildungsgeschwindigkeit * mit Sens.	Bildungsgeschwindigkeit * ohne Sens.	Ausbeute mit Sens. [%]
		85-86	0,75	0,075	82
		84-85	0,56	0,026	68
		81,5-83	0,46	0,075	72
		135-136	0,84	0,058	78
		90-91	0,93	0,058	95

*) in Mole $\cdot 10^{-3}$ / Std.

Tab. 3 (Fortsetzung)

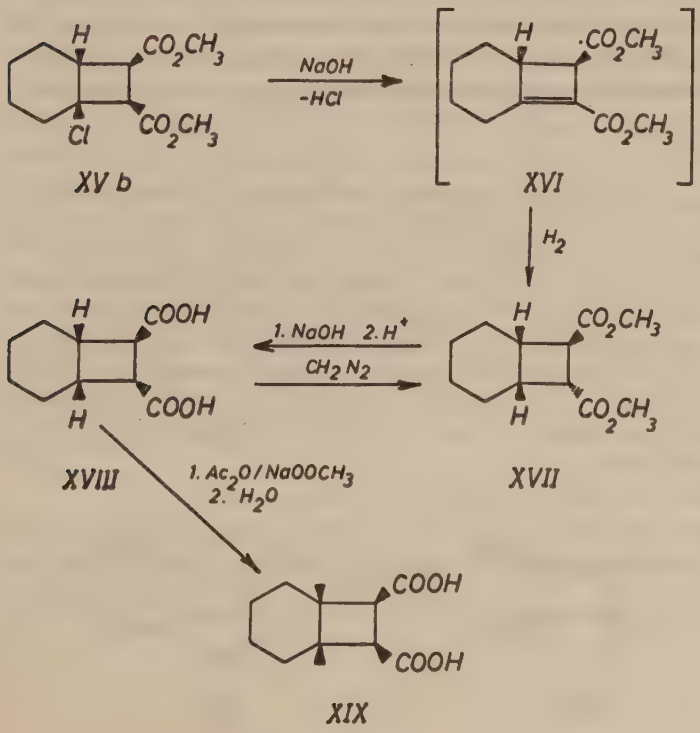
Chlorolefin	Addukt	Schmp. [°C]	Bildungsgeschwindigkeit *) mit Sens.	Bildungsgeschwindigkeit *) ohne Sens.	Ausbeute mit Sens. [%]
		117-118	0,48	0,038	72
		181-182	0,30	—	14
		226	1,22	—	57
		181-182	0,56	—	46
		226	0,24	—	19

*) in Mole $\cdot 10^{-3}$/Std.



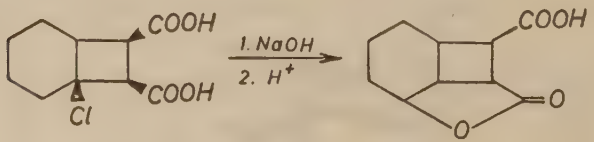
XV

Zum Strukturbeweis wird XV zunächst durch Hydrolyse in die Dicarbonsäure XVa übergeführt. Verestern von XVa mit Diazomethan liefert den kristallinen Dimethylester XVb vom Schmp. 85-86°. Die reduktive Entfernung des Chlors in XVb durch katalytische Hydrierung mittels Raney-Nickel in Gegenwart von NaOH liefert den halogenfreien Dimethylester



XVII, aus dem durch Verseifung unter milden Bedingungen die bekannte cis-Bicyclo[4.2.0]octan-trans-dicarbonsäure-(7.8) (XVIII) (76) entsteht. XVIII läßt sich durch Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat über das Anhydrid in die ebenfalls bekannte cis-Bicyclo[4.2.0]octan-exo-cis-dicarbonsäure-(7.8) (XIX) (76) isomerisieren. Die Veresterung von XVIII mit Diazomethan ergibt wiederum den Dimethylester XVII, womit eine Isomerisierung der Carboxylgruppen während der alkalischen Verseifung von XVII ausgeschlossen werden kann. Die Tatsache, daß sich aus dem Dimethylester XVb mit cisständigen Carbomethoxygruppen durch Hydrierung in Gegenwart von Alkali der trans-Ester XVII bildet, läßt auf das intermediäre Vorhandensein des ungesättigten Esters XVI schließen. Wie K.C. BRANNOCK (16) zeigen konnte, führt die Hydrierung von XVI zu einem Ester, dessen Brechungsindex mit dem des trans-Esters XVII übereinstimmt. Die glatte Reaktion von XVb über XVI zu XVII setzt eine trans-Stellung des Chlors zum α-Wasserstoff in XVb bzw. XV voraus. Das Photoaddukt von MSA an 1-Chlor-cyclohexen-(1) wird daher durch die Stereoformel XV wiedergegeben (s. S. 17).

Wird die HCl-Abspaltung in XV nicht mit dem Dimethylester XVb sondern mit der Dicarbonsäure XVa oder mit XV selbst durch Kochen mit 4n wässriger NaOH durchgeführt, so entsteht in 58 proz. Ausbeute eine kristalline Substanz der Summenformel $C_{10}H_{12}O_4$ vom Schmp. 197°. Das IR-Spektrum dieser Substanz weist neben einer breiten, intensiven Bande bei 2500-3300/cm (ass. OH) zwei weitere charakteristische Banden bei 1720 (ges. COOH) und 1765/cm auf. Nach Analyse besitzt das Reaktionsprodukt einen aktiven Wasserstoff, sodaß in Übereinstimmung mit der im IR-Spektrum bei 1765/cm intensiv ausgeprägten Bande die Struktur einer gesättigten γ-Laktoncarbonsäure der Formel XX vorgeschlagen wird. Ein endgültiger Beweis für die angenommene Struktur XX steht noch aus.

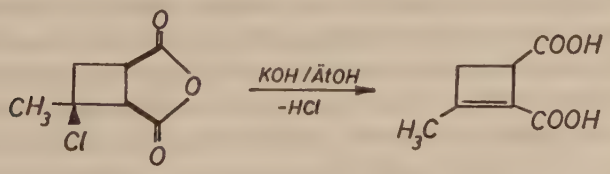


XV a XX

Die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an 1-Chlor-cyclohexen-(1) verläuft stereoselektiv. Im Gegensatz zu der von R.ROBSON (76) beschriebenen unsensibilisierten Cycloaddition von MSA an Cyclohexen wird die Bildung stereoisomerer Cycloaddukte nicht beobachtet.

A.1.3.2 Das MSA/2-Chlor-propen-Addukt

Die Bestrahlungen von MSA und Enolacetaten führen mit Ausnahme des Cyclohexanonenolacetates zu Copolymeren (s. S.7-9). Im Gegensatz hierzu stellt die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an 1-Chlor-cyclohexen-(1) keinen Einzelfall dar. So entsteht bei der Bestrahlung von MSA, 2-Chlorpropen und Benzophenon in Aceton in sterisch einheitlicher Reaktion in 72-proz. Ausbeute das Cyclobutanderivat XXI vom Schmp. 81.5-83°. XXI läßt sich mittels KOH/Äthanol in 64-proz. Ausbeute in die bekannte 3-Methyl-cyclobuten-(2)-dicarbonsäure-(1.2) (XXII) überführen, die von H.N. CRIPPS und Mitarb. (26) durch alkalische Isomerisierung eines thermisch aus Allen und MSA erhaltenen Produktes dargestellt worden ist.

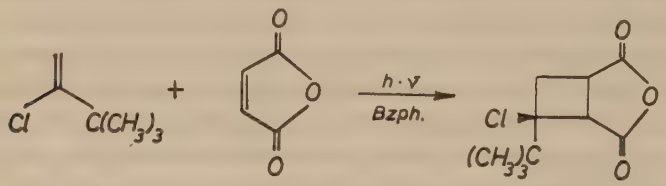


XXI XXII

Die leichte HCl-Abspaltung setzt in XXI eine trans-Stellung des Chlors zum α-Wasserstoff voraus. Dem Photoaddukt aus MSA und 2-Chlor-propen wird daher die Stereoformel XXI zugeordnet.

A.1.3.3 Das MSA/2.2-Dimethyl-3-chlor-buten-(3)-Addukt

Uberraschend glatt verläuft die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an 2.2-Dimethyl-3-chlor-buten-(3), obwohl eine sterische Behinderung durch die raumerfüllende t-Butylgruppe zu erwarten wäre. In XXIII sollte sich die voluminöse t-Butylgruppe ähnlich wie die Methylgruppe in XXI in trans-Stellung zum Anhydridring befinden. In Übereinstimmung hiermit steht die glatte HCl-Abspaltung aus XXIII mittels KOH/Äthanol. Hierbei bildet sich ein Öl, dessen Analyse die Eliminierung von Chlorwasserstoff bestätigt.



XXIII

A.1.3.4 Das MSA/1-Chlor-2-methyl-propen-(1)-Addukt

Während die HCl-Abspaltung mit Alkali in XXI leicht erfolgt, ist die Möglichkeit einer trans-Eliminierung im Addukt von MSA an 1-Chlor-2-methyl-propen-(1) offenbar nicht gegeben. Unter den zur Umwandlung von XXI in XXII gewählten Bedingungen ist das Addukt völlig stabil. Das Photoaddukt von MSA an 1-Chlor-2-methyl-propen-(1) wird daher durch Stereoformel XXIV wiedergegeben.

XXIV

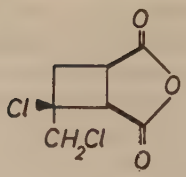
Unter energischeren Bedingungen, d.h. durch längeres Kochen mit 10-proz. KOH, bildet sich aus XXIV in 66-proz. Ausbeute eine halogenfreie, kristalline Substanz der Summenformel $C_8H_{12}O_5$ vom Schmp. 168.5 - 171°. Das Produkt reagiert in der Kälte weder mit Br_2/Eisessig noch mit $KMnO_4$/Aceton. Das IR-Spektrum zeigt charakteristische Banden bei 1740/cm (ges. COOH), 2980/cm (ass. OH) sowie eine intensive Bande bei 3390/cm, die einer freien OH-Gruppe zuzuschreiben ist. Die formulierbare Struktur einer 3-Hydroxy-4.4-dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) scheidet jedoch aus, da dieser Verbindungstyp infolge Retroaldolreaktion nicht beständig ist (vgl. S. 11 u. 12). Weitere Versuche zur Strukturaufklärung der Hydroxydicarbonsäure wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt.

Im Einklang mit der Stereoformel XXIV befindet sich auch das NMR-Spektrum, das ein typisches ABX-System mit J_{AB} = 7.9, J_{AX} = 5.5 und J_{BX} = - 0.5 Hz zeigt. Der kleinere Wert von J_{AX} = 5.5 Hz deutet auf eine trans-Stellung der beiden Protonen A und X hin (vgl. hierzu die Größen der Kopplungskonstanten in den 3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydriden, S. 26).

A.1.3.5 Das MSA/2.3-Dichlor-propen-(1)-Addukt

Während die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an 2-Chlor-propen leicht erfolgt, erweist sich das isomere 3-Chlor-propen-(1) (Allylchlorid) zur photochemischen Cycloaddition mit MSA als ungeeignet. Die Bestrahlung von MSA und Benzophenon in 3-Chlor-propen-(1) führt ausschließlich zu Copolymeren. Offensichtlich reicht der Einfluß des Chlors in Allylstellung im Gegensatz zu einem an der C=C-Bindung befindlichen Chlor nicht aus, um die zur Cycloaddition konkurrierende Copolymerisation zu unterdrücken.

Jedoch läßt sich eine photosensibilisierte Cycloaddition des MSA auch an das Allylchlorid-System erreichen, wenn zusätzlich ein Chlor an der Doppelbindung vorhanden ist. So entsteht das Cyclobutanderivat XXV in 72-proz. Ausbeute durch photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an 2.3-Dichlor-propen-(1) (Chlorallylchlorid). In Analogie zu den Addukten von MSA an 2-Chlor-propen und 2.2-Dimethyl-3-chlor-buten-(3) (XXI und XXIII) wird für XXV



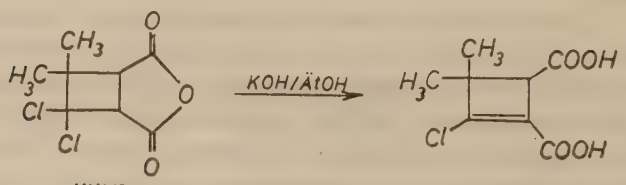
XXV

die trans-Stellung der Chlormethylgruppe zum Anhydridring angenommen. Im Gegensatz zur photochemischen Reaktion von MSA mit 2.3-Dichlor-propen-(1) liefert die entsprechende thermische Reaktion (längeres Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Benzoylperoxid als Radikalstarter) ausschließlich polymere Mischaddukte (5).

A.1.3.6 Das MSA/1.1-Dichlor-2-methyl-propen-(1)-Addukt

Das folgende Beispiel zeigt, daß photosensibilisierte Cycloadditionen des MSA auch an tetrasubstituierte C=C-Bindungen erfolgen können. Das Cycloaddukt XXVI entsteht in 78-proz. Ausbeute bei der Bestrahlung von MSA, 1.1-Dichlor-2-methyl-propen-(1) und Benzophenon in Aceton. Die Cyclobutanstruktur des Adduktes XXVI wird durch das NMR-Spektrum bewiesen, das das zu erwartende AB-System zeigt.

Die HCl-Abspaltung aus XXVI mittels KOH/Äthanol führt in 86 proz. Ausbeute zum Cyclobutenderivat XXVII, das bei Raumtemperatur und unter Normaldruck gegenüber katalytisch erregtem Was-



XXVI XXVII

serstoff beständig ist. Die katalytische Hydrierung von XXVII unter Druck (140 atü H_2) bei 80° liefert ein Gemisch teilweise halogenfreier Produkte, deren Auftrennung und Identifizierung nicht weiter verfolgt wurde.

A.1.3.7 Photosensibilisierte Cycloadditionen von MSA an cis- und trans-Dichloräthylen

Die Bestrahlung von MSA und reinem cis-Dichloräthylen in Gegenwart von Benzophenon liefert in 67-proz. Ausbeute ein kristallines Reaktionsprodukt, bei dem es sich nach Analyse und Molgewichtsbestimmung (kryosk. in Dimethylsulfoxid) um ein 1:1-Addukt von MSA an das Chlorolefin handelt. Unbefriedigend dagegen ist der unscharfe Schmelzpunkt von 154-189°, der auf das Vorhandensein isomerer Addukte hinweist. Tatsächlich läßt sich das Reaktionsprodukt durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril zu etwa gleichen Anteilen in zwei einheitliche Komponenten vom Schmp. 226° (XXVIII) +) und vom Schmp. 181-182° (XXIX) zerlegen.

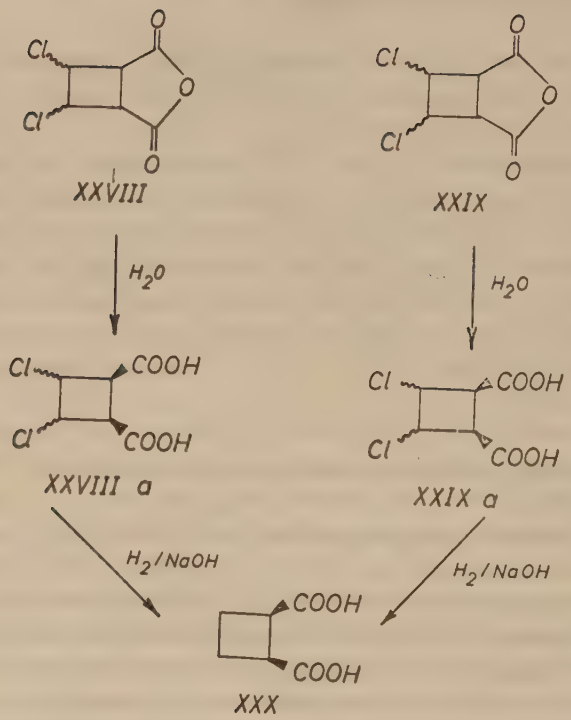
XXVIII sowie XXIX bilden sich auch bei der Bestrahlung von MSA und Benzophenon in reinem trans-Dichloräthylen im gleichem Mengenverhältnis. Die Adduktbildung verläuft hier jedoch im Vergleich zur entsprechenden Addition an cis-Dichloräthylen wesentlich langsamer.

Die Hydrolyse der beiden Addukte XXVIII und XXIX liefert zwei verschiedene 3.4-Dichlor-cyclobutan-cis-dicarbonsäuren-(1.2) vom Schmp. 168-169° (XXVIIIa) und Schmp. 179.5-182° (XXIXa). XXVIIIa wie auch XXIXa liefern nach reduktiver Entfernung der Chloratome durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel in Gegenwart von NaOH cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (XXX). Hiermit wird die Cyclobutanstruktur sowohl von XXVIII als auch von XXIX sichergestellt.

Von A.C.COPE und M. BURG (22) wird eine aus Cyclooctatetraendichlorid (72) darstellbare 3.4-Dichlor-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2) beschrieben, für die - ohne strengen Beweis - eine trans-Stellung der beiden Chloratome angenommen wird (22). Die Nacharbeitung der von A.C.COPE und M. BURG (22) beschriebenen $KMnO_4$-Oxydation des Cyclooctatetraendichlorides liefert eine

---

+) Diese Substanz wurde im hiesigen Institut erstmals von Dr. K.H. SCHULTE-ELTE erhalten.



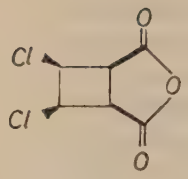
Säure vom Schmp. 179.5-182°, die mit der aus XXIX durch Hydrolyse erhaltenen Säure XXIXa nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identisch ist. Hieraus folgt, daß in XXIX bzw. XXIXa sich die Chloratome in trans-Stellung zueinander befinden. XXVIII stellt demnach eines der beiden denkbaren Stereoisomeren mit cis-ständigen Chloratomen dar.

Die Annahme, daß es sich bei XXIX bzw. XXIXa um das trans-3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid bzw. die entsprechende cis-Dicarbonsäure handelt, erscheint nach der genaueren Untersuchung der bereits erwähnten $KMnO_4$-Oxydation

des Cyclooctatetraendichlorides fraglich. So liefert die Anhydridisierung des nicht weiter fraktionierten rohen Oxydationsproduktes mittels Acetylchlorid neben XXIX ein bisher ebenfalls nicht beschriebenes 3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid vom Schmp. 131-132.5° (XXXI). Die Hydrolyse von XXXI führt zu einer kristallinen Dicarbonsäure vom Schmp. 176-178° (XXXIa). XXXI stellt demnach offenbar das Anhydrid der von A.C. COPE und M. BURG (22) beschriebenen 3.4-Dichlor-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2) dar. Entgegen der bisherigen Auffassung besteht das als einheitlich angesehene Cyclooctatetraendichlorid also aus zwei Stereoisomeren, die sich durch verschiedene Stellungen der Chloratome am Cyclobutanring unterscheiden.

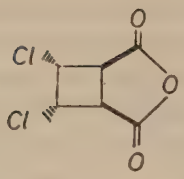
Zum gleichen Ergebnis gelangten kürzlich auch C.D. NENITZESCU und Mitarb. (60), die das Dienaddukt aus Cyclooctatetraendichlorid und Acetylendicarbonsäuredimethylester in zwei Komponenten vom Schmp. 127° und Schmp. 93° zerlegen konnten. Aus den Ergebnissen der Pyrolyse dieser Dienaddukte nehmen die Autoren für das Addukt vom Schmp. 127° die trans-Stellung, für das Produkt vom Schmp. 93° eine cis-Stellung der beiden Chloratome an. Von V.GEORGIAN (31) dagegen wird das Cyclooctatetraendichlorid als einheitliche Substanz mit cis-ständigen Chloratomen beschrieben. Diese zunächst widersprechenden Ergebnisse wurden durch kürzlich veröffentliche Untersuchungen von C.D. NENITZESCU und Mitarb. (61) geklärt. Danach bildet sich bei der Chlorierung von Cyclooctatetraen vorwiegend das Dichlorid mit cis-ständigen Chloratomen, das dann thermisch oder sauer katalysiert in das Dichlorid mit trans-ständigen Chloratomen übergeht.

Da die drei Isomeren XXVIII, XXIX und XXXI bei der reduktiven Entfernung der Chloratome in cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) übergehen, kann die Stereoisomerie nur auf einer verschiedenen Stellung der Chloratome beruhen. Eine eindeutige sterische Zuordnung ist auf Grund der NMR-Spektren möglich. Betrachtung der drei Stereoformeln lehrt, daß für die Anordnungen in XXVIII und XXIX die für A_2X_2-Systeme charakteristischen symmetrischen Spektren zu erwarten sind, während XXXI mit trans-ständigen Chloratomen zu einem komplizierteren Spektrum Anlaß geben sollte. Die NMR-Spektren von XXVIII, XXIX und XXXI bestätigen diese Erwartung.



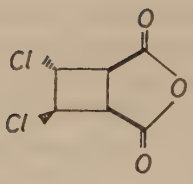
XXVIII

Schmp. 226°



XXIX

Schmp. 181-182°



XXXI

Schmp. 131-132.5°

Die NMR-Spektren von XXVIII und XXIX (Abb.1 und 2, S. 27) bestehen aus zwei zueinander spiegelbildlichen Bandengruppen. Jede für sich setzt sich wiederum aus symmetrisch hinsichtlich einer gemeinsamen Achse angeordneten Linien zusammen. Für XXVIII liegt der Schwerpunkt der A-Gruppe bei τ = 4.54, der der X-Gruppe bei τ = 5.71. Für XXIX sind die entsprechenden Werte τ = 4.65 und τ = 5.96. Eine Zuordnung der beiden A_2X_2-Spektren zu der all-cis-Form XXVIII und der cis-trans-cis-Form XXIX ist nun auf Grund der Größe der Kopplungskonstanten möglich. Bei A_2X_2-Spektren ist der Abstand der Resonanzlinien des intensivsten Dubletts gleich der Summe der beiden Kopplungskonstanten J_{AX} und J'_{AX}. Bei Vernachlässigung der 1.3-Kopplung (d.h. $J'_{AX} = 0$) erhält man so aus den Spektren für XXVIII den Wert J_{AX} = 10 Hz, für XXIX J_{AX} = 3 Hz. Wegen der Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten sind die cis- größer als die trans-Kopplungskonstanten (49). Daher muß das höher schmelzende Anhydrid durch die Stereoformel XXVIII, das niedriger schmelzende durch XXIX wiedergegeben werden. Unabhängig von den eigenen Untersuchungen ist auch von V. GEORGIAN (31) für XXIX die cis-trans-cis-Form auf Grund des NMR-Spektrums ermittelt worden.

Die nach Auswertung der NMR-Spektren getroffene sterische Zuordnung der isomeren Anhydride XXVIII und XXIX wird durch Dipolmessungen bestätigt. Aus Löslichkeitsgründen muß die Bestimmung der Dipolmomente jedoch mit den Dimethylestern XXVIIIb und XXIXb durchgeführt werden. Danach ergibt sich für den kristallinen Dimethylester XXVIIIb der Wert von 4.1 D, für den flüssigen Dimethylester XXIXb ein Dipolmoment von 3.3 D .

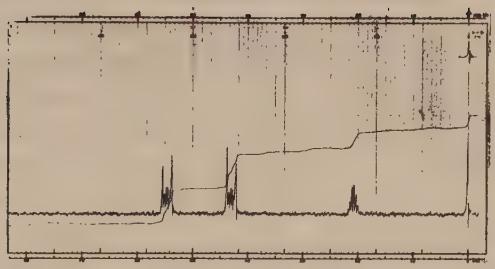


Abb. 1 NMR-Spektrum von XXVIII in Deuteroaceton

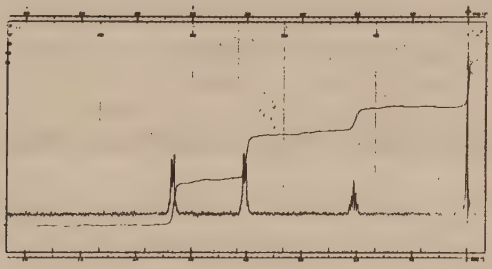


Abb. 2 NMR-Spektrum von XXIX in Deuteroaceton

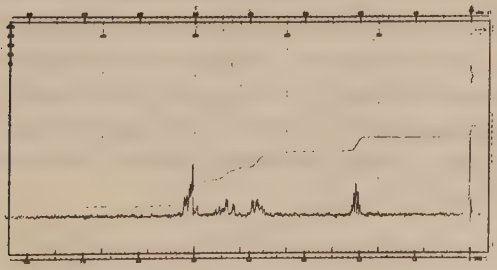


Abb. 3 NMR-Spektrum von XXXI in Deuteroaceton

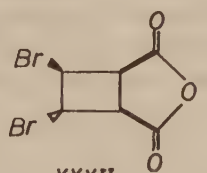
Die Bildung von XXVIII und XXIX mit cis-ständigen Chloratomen bei Bestrahlungen von MSA in cis- wie auch in trans-Dichloräthylen in Gegenwart von Benzophenon schließt eine Addition von MSA an trans-Dichloräthylen nicht unbedingt aus. Man könnte sich vorstellen, daß XXXI mit trans-ständigen Chloratomen durch Addition von MSA an trans-Dichloräthylen gebildet wird und dann in einer photochemischen Folgereaktion zu XXVIII und XXIX isomerisiert wird. Diese Möglichkeit scheidet jedoch aus, da sich nach Bestrahlung von XXXI in trans-Dichloräthylen in Gegenwart von Benzophenon weder XXVIII noch XXIX nachweisen läßt. Damit ist sichergestellt, daß eine Addition von MSA an trans-Dichloräthylen nicht stattfindet. (Auf die Frage, inwieweit der Bildung von XXVIII und XXIX bei Bestrahlung von MSA in trans-Dichloräthylen eine Photoisomerisierung des trans- zum cis-Dichloräthylen vorgeschaltet ist, wird im theoretischen Teil, S. näher eingegangen).

A.1.3.8 Zur Bestrahlung von MSA in Tri- bzw. Tetrachloräthylen

Während bei Bestrahlungen von MSA und den beiden 1.2-Dichloräthylenen Adduktbildung erfolgt, scheinen die höher chlorierten Olefine Tri- und Tetrachloräthylen für photosensibilisierte Cycloadditionen mit MSA ungeeignet zu sein. So wird bei Bestrahlungen von MSA und den genannten Chlorolefinen (bei Verwendung von Tetrachloräthylen geringer Acetonzusatz zur Lösungsvermittlung) in Gegenwart von Benzophenon weder die Bildung von Cycloaddukten noch von Copolymeren beobachtet. Überraschenderweise findet die als Ausweichreaktion denkbare photosensibilisierte Cyclodimerisation des MSA (85) ebenfalls nicht statt. Die eingesetzten Ausgangsmaterialien lassen sich praktisch quantitativ zurückgewinnen. Eine Diskussion dieser Befunde findet sich im theoretischen Teil auf S. 60 .

A.1.3.9 Die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an cis-Dibromäthylen

Wie das folgende Beispiel zeigt, läßt sich die durch Benzophenon sensibilisierte Cycloaddition von MSA an Chlorolefine auch auf Bromolefine übertragen. Die Bestrahlung von MSA in einem cis-trans- Isomerengemisch von 1.2-Dibromäthylen (wegen der schwierigen destillativen Trennung wird das handelsübliche Produkt mit einem Isomerenverhältnis von ca. 60% cis- und 40% trans verwendet) in Gegenwart von Benzophenon führt in 32 - proz. Ausbeute zu einem kristallinen Reaktionsprodukt vom Schmp. 250-252°, das nach Analyse, Molgewichtsbestimmung und IR-Spektrum ein 1:1-Addukt von MSA an 1.2-Dibromäthylen darstellt. Die reduktive Entfernung der Bromatome liefert cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2), womit die Vierringstruktur des Adduktes sichergestellt wird. Die Hydrolyse des Adduktes ergibt eine kristalline Dicarbonsäure vom Schmp. 173-175° (Zers.). Diese Säure ist mit der von E. VOGEL (97) durch $KMnO_4$-Oxydation des Cyclooctatetraendibromides dargestellten 3.4-Dibrom-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2), in der die trans-Stellung der beiden Bromatome von V.GEORGIAN (31) bewiesen worden ist, nicht identisch, Die cis-Stellung der Bromatome im Photoaddukt von MSA an 1.2-Dibromäthylen geht aus dem NMR-Spektrum, das ein A_2B_2-System zeigt, eindeutig hervor. Auf Grund der Größe der Kopplungskonstanten J_{AX} = 10 Hz (vergl.hierzu S. 26) wird für das MSA/1.2-Dibromäthylenaddukt Stereoformel XXXII mit all-cis-Anordnung angenommen.



XXXII

Im Gegensatz zur entsprechenden Bestrahlung von MSA in cis- bzw. trans-Dichloräthylen läßt sich bei der Verwendung

der 1.2-Dibromäthylene neben dem all-cis-Addukt XXXII das cis-trans-cis-Isomere nicht nachweisen.

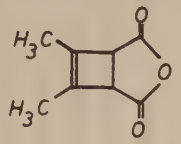
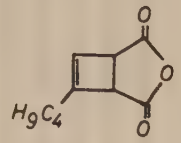
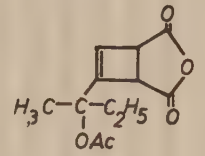
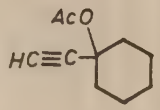
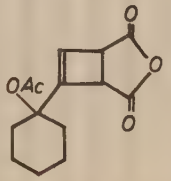
A.1.4 Photosensibilisierte Cycloadditionen von MSA an Alkine

Photosensibilisierte Cycloadditionen an Alkine sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Bekannt sind nur einige Beispiele unsensibilisierter photochemischer Cycloadditionen. G. BUCHI (8) gelang die photochemische C_4-Cycloaddition von Benzonitril an Hexin-(3) und Decin-(5). Diese Reaktion scheint aber nur bei symmetrischen Alkinen glatt zu verlaufen, da endständige Alkine wie Acetylen oder Äthoxyacetylen keine Addukte liefern. Von G.S. HAMMOND (40) wird - jedoch ohne nähere Angaben - die photochemische Cycloaddition von Cyclohexen-(2)-on an Alkine erwähnt. In diesem Zusammenhang seien noch die über Cyclobutene zu Cyclooctatetraenderivaten führenden photochemischen Cycloadditionen von Acetylendicarbonsäuredimethylester, Propiolsäuremethylester und Phenylacetylen an Benzol (92, 37, 19) genannt. Im Gegensatz zu den oben angeführten Reaktionen handelt es sich aber hier um photochemische Cycloadditionen, in denen der erste Schritt in einer optischen Anregung der Dreifachbindung besteht.

Die im Kapitel A.1.3 beschriebenen photosensibilisierten Cycloadditionen von MSA an Chlorolefine führen zu halogenierten Cyclobutanen, aus denen sich durch nachträgliche Eliminierung von Chlorwasserstoff Cyclobutenderivate darstellen lassen.

Wie die im folgenden Abschnitt behandelten Cycloadditionen zeigen, sind substituierte Cyclobutene aber auch direkt durch photosensibilisierte Cycloadditionen von MSA an Alkine in guter Ausbeute erhältlich. Eine Übersicht der dargestellten Cyclobutene gibt Tabelle 4, S. 31.

Tab.4 Photosens. C_4-Cycloadditionen von MSA an Alkine

Alkin	Addukt	Schmp. [°C]	Bildungsgeschwindigkeit * mit Sens.	ohne Sens.	Ausbeute mit Sens. [%]
$H_3C-C\equiv C-CH_3$		79	2,8	0,075	86
$HC\equiv C-C_4H_9$		flüssig	0,49	—	52
$HC\equiv C-C(C_2H_5)(OAc)-CH_3$		75-76	0,51	—	69
		122-124	1,06	0,250	74

*) in Mole · 10^{-3} / Std.

A.1.4.1 Das MSA/Butin-(2)-Addukt+)

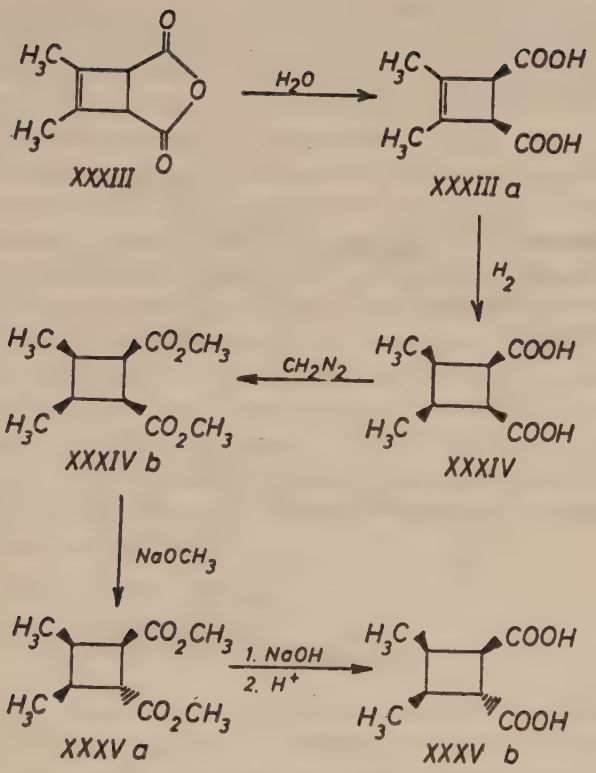
Die Bestrahlung von MSA, Benzophenon und Butin-(2) in Aceton liefert in 86-proz. Ausbeute ein kristallines Produkt vom Schmp. 79°, das nach Analyse und Molgewichtsbestimmung ein 1:1-Addukt (XXXIII) von MSA an Butin-(2) darstellt. Die Substanz entfärbt rasch $KMnO_4$/Aceton, reagiert dagegen aber nicht mit Br_2/Eisessig. Das IR-Spektrum des Adduktes XXXIII weist das für ein Anhydrid charakteristische Bandenpaar bei 1785 und 1860/cm auf. Außerdem ist die für ein Derivat des 1.2-Dimeth.1-cyclobuten-(1) zu erwartende C=C-Valenzschwingung (23, 24) bei 1690/cm vorhanden.

Die Hydrolyse von XXXIII liefert in quantitativer Ausbeute die kristalline 3.4-Dimethyl-cyclobuten-(3)-cis-dicarbonsäure-(1.2) (XXXIIIa) vom Schmp. 139-142°. Durch katalytische Hydrierung von XXXIIIa wird in praktisch quantitativer Ausbeute eine einheitliche Dicarbonsäure (XXXIV +)) vom Schmp. 150-151° erhalten, die sich mittels Acetylchlorid glatt in ihr Anhydrid vom Schmp. 80-81° überführen läßt. Eine während der katalytischen Hydrierung von XXXIIIa eventuell eingetretene Isomerisierung der Carboxylgruppen kann daher ausgeschlossen werden. Nimmt man bei der Hydrierung von XXXIIIa einen sehr wahrscheinlichen cis-Angriff des Wasserstoffes an der weniger abgeschirmten Seite des Cyclobutenringes an, so ergibt sich für das Hydrierungsprodukt XXXIV die all-cis-Konfiguration.

Die all-cis-3.4-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (XXXIV) und deren Anhydrid XXXIVa glaubte I. VOGEL (98) dargestellt zu haben. Die von dem Autor angegebenen Schmelzpunkte für XXXIV: 88° und XXXIVa: 51° liegen jedoch erheblich unter den von mir gefundenen Werten. Nach der von I.VOGEL gewählten Synthese - Ringschluß des 2.3-Dimethyl-1.1.4.4-tetracarbäthoxy-butans mittels Na/Br_2, Verseifung und Decarboxylierung der 3.4-Dimethyl-cyclobu-

---

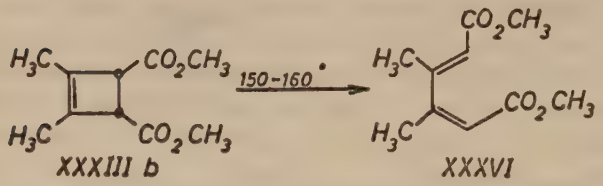
+) Dieses Addukt sowie einige Umwandlungsprodukte desselben, im Text ebenfalls gekennzeichnet, wurden im hiesigen Institut erstmals von Dr. K.H. SCHULTE-ELTE erhalten.
Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von R. CRIEGEE und H. FÜRRER (25), in der die photosensibilisierte Darstellung von XXXIII sowie einige Umwandlungen hiervon beschrieben werden.



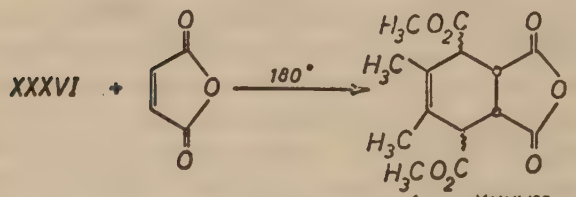
tan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) - könnte aus der Mesoform des 2.3-Dimethyl-1.1.4.4-tetracarbäthoxy-butans XXXIV mit cis-ständigen Methylgruppen entstehen, während die Racemform zu einem Cyclobutanderivat mit trans-ständigen Methylgruppen führen sollte. Da von I. VOGEL die Synthese mit einem Gemisch aus Meso-und Racemform durchgeführt worden ist, scheint die von ihm getroffene sterische Zuordnung der dargestellten 3.4-Dimethyl-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2) fraglich zu sein.

Die alkalische Isomerisierung des Dimethylesters XXXIVb mittels Natriummethylat liefert den cis-3.4-Dimethyl-cyclobutan-trans-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XXXVa [+)]), aus dem durch

alkalische Verseifung die entsprechende trans-Dicarbonsäure XXXVb vom Schmp. 213-214° erhalten wird. Der für XXXVb gefundene Schmelzpunkt stimmt ebenfalls nicht mit dem von I.VOGEL für XXXVb angegebenen Wert von 201° überein.

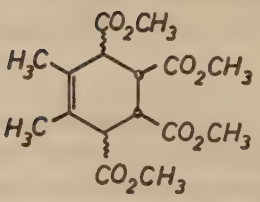


XXXIII b XXXVI



XXXVII

MeOH/H+



XXXVIII

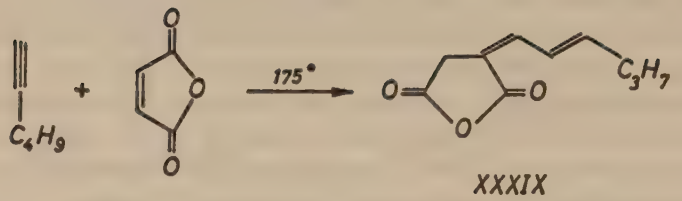
Der Nachweis der Cyclobutenstruktur von XXXIII bzw. dessen Dimethylester XXXIIIb gelingt auch durch die für Cyclobutene charakteristische thermische Isomerisierung zu Butadienen (74), die nach E.VOGEL (97) besonders leicht dann eintritt,

wenn mesomeriefähige Substituenten in α-Stellung zur Doppelbindung vorhanden sind. Erhitzt man den Dimethylester XXXIIIb zwei Stunden auf 150-160°, so findet quantitativ Isomerisierung zum ß,ß'-Dimethyl-muconsäure-dimethylester (XXXVI) statt. Bisherige Untersuchungen zur Stereospezifität der thermischen Cyclobuten-Butadien-Umlagerung haben gezeigt (33), daß α.α'-cis-disubstituierte Cyclobutene ausnahmslos in cis-trans-Butadiene übergehen. XXXVI wird daher ebenfalls in der cis-trans-Form wiedergegeben. XXXVI ergibt mit MSA ein kristallines Diels-Alder-Addukt (s. vorstehendes Formelschema) vom Schmp. 142-144° (XXXVII), aus dem durch Veresterung mit Methanol/Schwefelsäure der kristalline Tetramethylester XXXVIII vom Schmp. 94-95° erhalten wird. Aus dem NMR-Spektrum von XXXVIII geht hervor, daß in XXXVIII paarweise nicht äquivalente Carbomethoxygruppen vorliegen. Ob es sich bei XXXVIII um den all-cis- oder den trans-cis-trans-1.2.3.4-Tetrahydro-dimethyl-mellophansäure-tetramethylester handelt, kann auf Grund des NMR-Spektrums jedoch nicht entschieden werden.

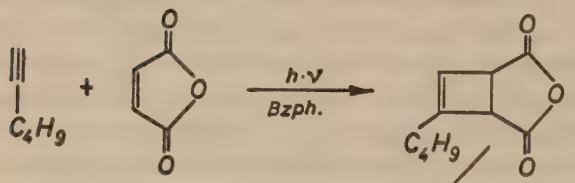
A.1.4.2 Das MSA/n-Hexin-(1)-Addukt

Im Gegensatz zu der von K. ALDER und M.SCHUMACHER (3) beschriebenen thermischen Addition von MSA an n-Hexin-(1), die nach dem Prinzip der " En-Synthese" (2) zum Addukt XXXIX führt, liefert die entsprechende durch Benzophenon sensibilisierte Photoaddition in 52 proz. Ausbeute das flüssige Cyclobutenderivat XL vom $Kp_{0.1}$: 138-143°.($IR\text{-}Spektrum_{XL}$: 1785 und 1860/cm = Anhydrid). Die Cyclobutenstruktur des Photoadduktes XL wird durch das NMR-Spektrum der durch Hydrolyse des Anhydrides XL erhaltenen kristallinen Dicarbonsäure XLa vom Schmp. 105-109° endgültig sichergestellt. Im Verhältnis 1:2 sind Signale bei τ = 4.1 (1 Vinylproton) und τ = 6.2 (2 tert. H, benachbart zu C=O) vorhanden. Die Signale des n-Butylrestes liegen bei τ = 7.83, τ = 8.55, τ = 9.0 und τ = 9.1.

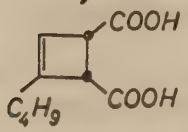
Die Bildung von XL zeigt, daß eine photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an ein terminales Alkin grundsätzlich mög-



XXXIX



XL



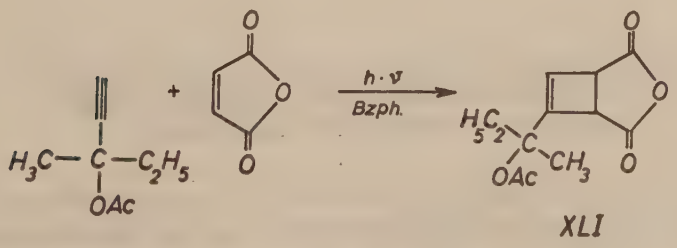
XL a

lich ist. Doch zeugt die im Vergleich zur entsprechenden Cycloaddition von MSA an ein symmetrisches Alkin wie Butin-(2) langsamer und in schlechterer Ausbeute verlaufende Adduktbildung von einer geringeren Additionsbereitschaft der endständigen Dreifachbindung.

A.1.4.3 Das MSA/3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3)-acetat-Addukt

Photosensibilisierte Cycloadditionen von MSA an Alkine beschränken sich nicht nur auf einfache Acetylenkohlenwasserstoffe wie Butin-(2) und n-Hexin-(1). Auch substituierte Alkine erweisen sich der photosensibilisierten Cycloaddition mit MSA zugänglich. So gelangt man zu interessanten substituierten Cyclobutenderivaten durch Cycloaddition von MSA an Alkinole (3-Hydroxyacetylene). Um eine zu Estern führende Reaktion des MSA mit den Alkinolen auszuschließen, werden die Bestrahlungen zweckmäßig mit den Acetaten der Alkinole durchgeführt.

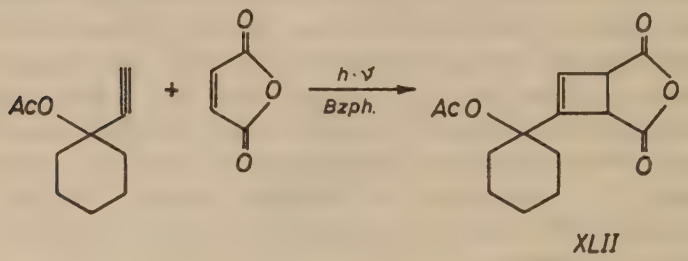
Die durch Benzophenon sensibilisierte Cycloaddition von MSA an 3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3)-acetat in Aceton führt in 69-proz. Ausbeute zu einem einheitlichen kristallinen Reaktionsprodukt vom Schmp. 75-76°, das nach Analyse und Molgewichtsbestimmung ein 1:1-Addukt (XLI) von MSA an das Alkinolacetat darstellt. Das Addukt XLI entfärbt eine Lösung von $KMnO_4$ in Aceton augenblicklich. Das IR-Spektrum von XLI zeigt charakteristische Banden bei 1780 und 1855/cm (Anhydrid)sowie bei 1730/cm (ges.aliph. Ester). Der Nachweis der Cylobutenstruktur von XLI gelingt mit Hilfe des NMR-Spektrums , das Signale bei τ = 3.8 (1 Vinylproton), τ = 6.05 (2 tert. H, benachbart zu C=O), τ = 7.95 (CH_3 von CH_3CO), τ = 8.42 (CH_3 von CH_3-C-O-) und τ = 9.1 (CH_3 von CH_3-CH_2-) aufweist.



XLI

A.1.4.4 Das MSA/1-Äthinyl-cyclohexanol-(1)-acetat-Addukt

In 74-proz. Ausbeute entsteht das Cyclobutenderivat XLII vom Schmp. 122-124° bei der Bestrahlung von MSA, Benzophenon und 1-Äthinyl-cyclohexanol-(1)-acetat in Aceton. Auch für XLII läßt sich die Cyclobutenstruktur wie bei XLI aufgrund des IR- und NMR-Spektrums sicher nachweisen. Das IR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Anhydridbanden bei 1780 und 1855/cm sowie eine intensive Esterbande bei 1730/cm. Nach NMR-Spektrum besitzt XLII ein Vinylproton, 2 tertiäre Protonen benachbart zu einer C=O-Gruppe, 1 Methylgruppe eines Acetylrestes sowie 5 gleichwertige CH_2-Gruppen, die dem Cyclohexanring zuzuordnen sind.



XLII

A.1.4.5 Photochemische Umsetzungen von MSA mit Acetaten primärer und sekundärer Äthinylcarbinole

Während die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an tertiäre Äthinylcarbinolacetate in guter Ausbeute Cyclobutene liefert, erweisen sich die primären und sekundären Äthinylcarbinolacetate zu solchen Cycloadditionen als ungeeignet. Nach Bestrahlungen von MSA, Benzophenon und Butin-(2)-diol-(1.4)-diacetat bzw. Butin-(1)-ol-(3)-acetat in Aceton lassen sich kei-

ne monomeren Reaktionsprodukte nachweisen. Bei den anfallenden Substanzen handelt es sich um braune Harze oder gelbbraune Öle, die sich nicht kristallisieren oder destillieren lassen. Die Produkte sind unlöslich in Äther, Benzol, Cyclohexan und Ligroin. Die IR-Spektren sind wenig charakteristisch, zeigen aber Anhydridbanden bei 1750 und 1875/cm.

A.1.4.6 Zu Bestrahlungen von MSA in 3-Chlor- und 3-Brom-propin-(1)

Während bei Bestrahlungen von MSA und Acetylenkohlenwasserstoffen bzw. Athinylcarbinolacetaten eine Addition des MSA unter Bildung von Cyclobutenderivaten bzw. Copolymeren (sek. und tert. Alkinolacetate) stattfindet, wird bei entsprechenden Versuchen unter Verwendung von 3-Chlor- und 3-Brom-propin-(1) eine Reaktion zwischen MSA und dem jeweiligen Halogenalkin überhaupt nicht mehr beobachtet. Neben unumgesetzten Ausgangsmaterialien, die praktisch quantitativ zurückgewonnen werden können, verbleiben wenig dunkelbraune harzige Produkte. Die IR-Spektren dieser Harze zeigen keine Anhydridbanden. Offenbar handelt es sich also um Substanzen, die durch eine geringfügige Photolyse der Halogenalkine entstanden sind. Da die als Ausweichreaktion denkbare Cyclodimerisation des MSA ebenfalls nicht beobachtet wird, scheint eine Anregung des MSA in Frage gestellt (vergl. hierzu S. 62).

A.2 Photosensibilisierte Cycloadditionen von DMSA[+]) an ungesättigte Verbindungen

Die bisherigen Ausführungen haben gezeigt, daß sich die zur photosensibilisierten Cycloaddition von MSA an Olefine konkurrierende Copolymerisation durch Variierung der Olefinkom-

---

+) Vergl. Fußnote S.3

ponente teilweise oder ganz zurückdrängen läßt. So liefern Chlor- und Bromolefine, mit Einschränkung auch Enolester, in glatter Reaktion Cyclobutanderivate.

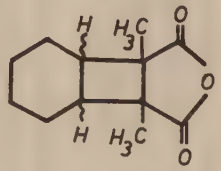
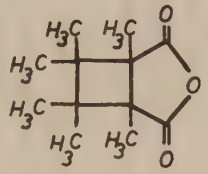
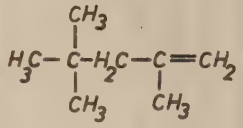
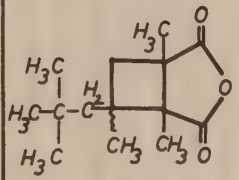
Wie im folgenden gezeigt wird, läßt sich die zur photosensibilisierten Cycloaddition konkurrierende Copolymerisation auch durch Substitution des MSA völlig unterdrücken. Ein MSA-Derivat, das, wie nachstehend beschrieben, sich an eine Vielzahl von Olefinen verschiedenen Typs photosensibilisiert addieren läßt, stellt das Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) dar.

Photochemische Reaktionen des DMSA sind zuerst von G.O. SCHENCK und Mitarb. (85) beschrieben worden. Beim Versuch, die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an Benzol auf DMSA zu übertragen, fanden die Autoren statt des zu erwartenden 2:1-Adduktes überraschend ein DMSA-Dimeres mit Cyclobutanstruktur (85). Bestrahlt man jedoch DMSA in dem weniger aromatischen Thiophen in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator, so bildet sich ein Thiophen/DMSA-1:1-Cycloaddukt (86).

A.2.1 Photosensibilisierte Cycloadditionen von DMSA an Olefine

Die erwähnte Cycloaddition von DMSA an Thiophen stellt keinen Sonderfall dar. Bestrahlungen von DMSA und einfachen Olefinen wie 2.4.4-Trimethyl-penten-(1) (Diisobutylen) und Tetramethyläthylen liefern im Gegensatz zu entsprechenden Versuchen mit MSA (vergl. A.1.1, S.4) in guter Ausbeute kristalline Reaktionsprodukte, bei denen es sich nach Analyse und Molgewichtsbestimmung um DMSA/Olefin-1:1-Addukte handelt. Die Reaktionsprodukte entfärben $KMnO_4$/Aceton bzw. Br_2/Eisessig nicht. Die Cyclobutanstrukturen der Addukte (s. Tab.5, S.41) werden durch die IR-Spektren gestützt. Sie zeigen die zu erwartenden Bandenpaare gesättigter Anhydride bei 1780 und 1855/cm, weisen dagegen aber keine C=C-Valenzschwingungen auf.

Tab. 5 Photosens. C_4-Cycloadditionen von DMSA an Olefine

Olefin	Addukt	Schmp. [°C]	Bildungsgeschwindigkeit * mit Sens.	ohne Sens.	Ausbeute mit Sens. [%]
		66-68	0,94	0,30	95
		subl. ab 85	0,56		
		100-102	0,67	0,11	98

*) in Mole $\cdot 10^{-3}$ / Std.

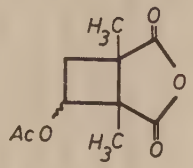
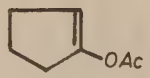
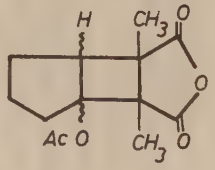
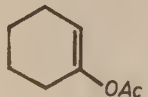
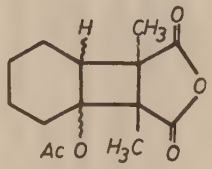
Das Beispiel der durch Benzophenon photosensibilisierten Cycloaddition von DMSA an Cyclohexen zeigt, daß auch cyclische Olefine diesem Reaktionstyp zugänglich sind. Eine Entscheidung zur sterischen Anordnung des Cyclohexanringes, der sich in cis- oder in trans-Stellung zu den Methylgruppen befinden kann, ist nicht möglich. Ferner ist eine trans-Verknüpfung des Bicyclo [4.2.0] octan-Systems (76) in Erwägung zu ziehen. Durch Hydrolyse des Adduktes wird eine kristalline Dicarbonsäure vom Schmp. 188-189° erhalten, aus der durch Erhitzen mit Acetylchlorid das Anhydrid zurückerhalten wird.

A.2.2 Photosensibilisierte Cycloadditionen von DMSA an Enolacetate

Da photosensibilisierte Cycloadditionen von DMSA an einfache Olefine leicht erfolgen, sollten entsprechende Anlagerungen an Enolacetate ebenfalls möglich sein. Im Gegensatz zu MSA, dessen photochemische Umsetzungen mit Enolestern (ausgenommen Cyclohexanonenolacetat und Vinylencarbonat) zu polymeren Mischaddukten führen (s. S. 7), reagiert DMSA mit den Enolacetaten des Cyclopentanons, Cyclohexanons und Acetaldehydes (Vinylacetat) glatt zu den in Tab.6 (S. 43) aufgeführten Cyclobutanderivaten. Im Einklang mit den Cyclobutanstrukturen der Addukte befinden sich deren IR-Spektren, die Anhydridbanden bei 1775-1785 und 1845-1850/cm aufweisen. Die sterische Zuordnung der Acetoxygruppen ist nicht möglich. Für das DMSA/Cyclohexanonenolacetat-Addukt ist ein trans-verknüpftes Bicyclo [4.2.0] octan-System nicht auszuschließen.

Die photosensibilisierte Cycloaddition von DMSA an Enolacetate verläuft stereoselektiv. Die Bildung stereoisomerer Cycloaddukte wird nicht beobachtet. Mit Ausnahme des DMSA/Cyclohexanonenolacetat-Adduktes gelingt die photochemische Cycloaddition von DMSA an Enolacetate auch in Abwesenheit von Benzophenon, jedoch ist der Umsatz nur gering.

Tab. 6 Photosens. C_4-Cycloadditionen von DMSA an Enolacetate

Enolacetat	Addukt	Schmp. [°C]	Bildungsgeschwindigkeit *) mit Sens.	ohne Sens.	Ausbeute mit Sens. [%]
		66-69	0,74	0,094	67
		148-150	0,61	0,076	79
		127-128	0,94	——	72

*) in Mole $\cdot 10^{-3}$/Std.

A.2.3 Photosensibilisierte Cycloadditionen von DMSA an Chlorolefine

Neben Enolacetaten und den bereits erwähnten einfachen Olefinen wie 2.4.4-Trimethyl-penten-(1), Tetramethyläthylen und Cyclohexen sind auch Mono- und Polychlorolefine der photosensibilisierten Cycloaddition mit DMSA zugänglich (s. Tab.7).

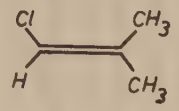
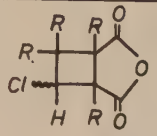
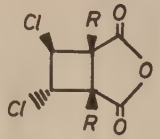
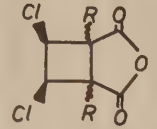
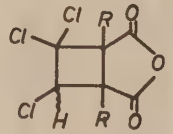
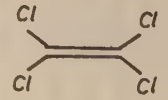
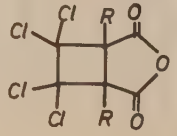
A.2.3.1 Das DMSA/1-Chlor-2-methyl-propen-(1)-Addukt

Bei der Bestrahlung von DMSA und Benzophenon in 1-Chlor-2-methyl-propen-(1) entsteht in 66 proz. Ausbeute ein kristallines 1:1-Addukt vom Schmp. 159-160°. Die Cyclobutanstruktur des Adduktes stützt sich auf Analyse, Molgewichtsbestimmung und das IR-Spektrum, das keine C=C-Banden aufweist. Die im Vergleich zur entsprechenden Addition mit MSA (s.S.16) langsamere Adduktbildung ist möglicherweise die Folge einer sterischen Behinderung durch die raumerfüllenden Methylgruppen des DMSA.

A.2.3.2 Die Cycloaddukte von DMSA an cis- und trans-Dichloräthylen

Während bei der Bestrahlung von MSA in cis-Dichloräthylen in Gegenwart von Benzophenon zwei stereoisomere Cyclobutanderivate mit cis-ständigen Chloratomen erhalten werden, liefert ein entsprechender Versuch mit DMSA ein einheitliches Addukt (XLIII). Ebenfalls nur ein Addukt (XLIV) bildet sich bei der Bestrahlung von DMSA und Benzophenon in trans-Dichloräthylen. Die beiden Addukte besitzen verschiedene Schmelzpunkte (XLIII: 142°, XLIV: 110-111°). Auch die IR-Spektren von XLIII und XLIV sind nicht identisch. Die dem Addukt von DMSA an trans-Dichloräthylen aufgrund seiner Bildungsweise erteilte

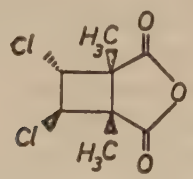
Tab. 7 Photosens. C_4-Cycloadditionen von DMSA an Chlorolefine

Chlorolefin	Addukt	Schmp [°C]	Bildungsgeschwindigkeit * mit Sens.	Bildungsgeschwindigkeit * ohne Sens.	Ausbeute mit Sens. [%]
		159-160	0,34	0,037	66
		110-111	0,15	—	65
		142	0,21	0,024	78
		172-173	0,68	0,47	90
		subl. ab 185	0,02	—	2

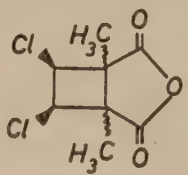
*) in Mole·10^{-3}/Std.

$R = CH_3$

Stereoformel XLIV wird durch das NMR-Spektrum bestätigt. Die beiden am Cyclobutanring befindlichen Protonen ergeben ein AB-Spektrum mit den vier charakteristischen Signalen bei τ = 4.94, τ = 5.05, τ = 5.21 und τ = 5.35. Die Methylgruppen liefern zwei Signale bei τ = 8.40 und τ = 8.50, woraus die Nichtäquivalenz beider hervorgeht. Demgegenüber besteht - wie erwartet - das NMR-Spektrum von XLIII aus zwei nicht aufgespaltenen Signalen bei τ = 4.92 und τ = 8.43 im Intensitätsverhältnis 1:3. Ob in XLIII die cis-ständigen Chloratome auf der Seite der Methylgruppen oder der des Anhydridringes stehen, ist nicht zu entscheiden.



XLIV



XLIII

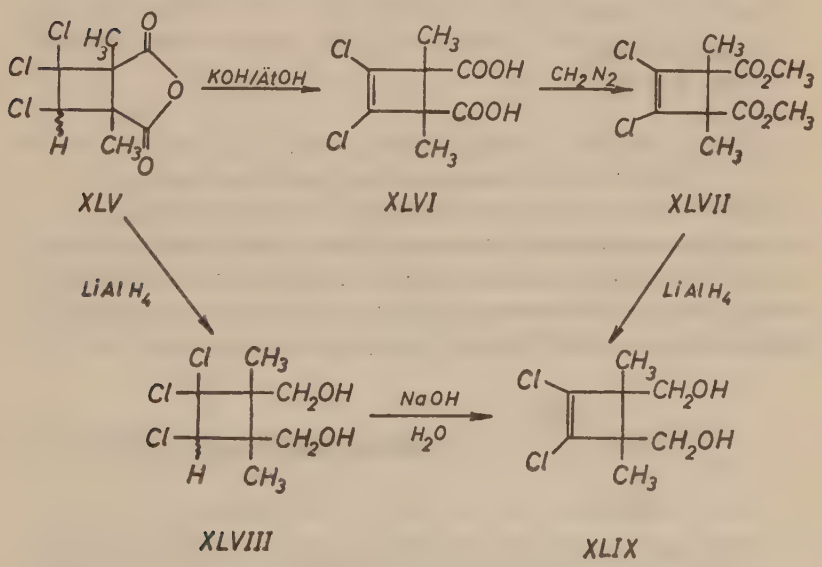
Die Bildung von XLIV mit trans-ständigen Chloratomen beweist, daß sich DMSA im Gegensatz zu MSA an trans-Dichloräthylen photosensibilisiert addieren läßt. Neben der Addition findet bei der Bestrahlung von DMSA in trans-Dichloräthylen auch eine Dimerisation des DMSA statt. Letztere wird bei der photosensibilisierten Cycloaddition von DMSA an cis-Dichloräthylen nicht beobachtet.

A.2.3.3 Das DMSA/Trichloräthylen-Addukt

Das unterschiedliche Verhalten von MSA und DMSA bei photochemischen Umsetzungen mit Olefinen bzw. Chlorolefinen wird durch die Ergebnisse der Bestrahlungen in Trichloräthylen besonders deutlich. Während bei der Bestrahlung von MSA und Benzophenon in Trichloräthylen weder Cycloaddition noch Dimerisation des MSA stattfindet, liefert ein entsprechender Versuch unter Verwendung von

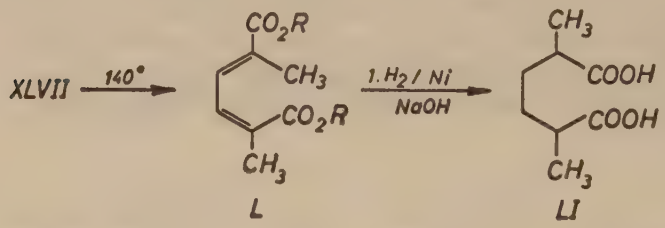
DMSA in 90 proz. Ausbeute das Cycloaddukt XLV vom Schmp. 172-173° und in ca. 2 proz. Ausbeute dimeres DMSA.

Die Cyclobutanstruktur von XLV wird durch die nachstehend beschriebenen Reaktionen sichergestellt. Die HCl-Abspaltung aus XLV mittels KOH/Äthanol führt zur 1.2-Dimethyl-3.4-dichlor-cyclobuten-(3)-cis-dicarbonsäure-(1.2) (XLVI), die mit Diazomethan den Dimethylester XLVII liefert. Die Reduktion von XLVII mit $LiAlH_4$ führt zur gleichen Bis-hydroxymethylverbindung XLIX, die auch aus XLV über XLVIII darstellbar ist. Überraschend ist XLVI gegenüber Ozon bei -60° völlig stabil.



Der Nachweis der Cylobutenstruktur von XLVI bzw. dessen Dimethylester XLVII gelingt jedoch durch die für Cyclobutene charakteristische thermische Isomerisierung zu Butadienen (74). Erhitzt man XLVII 20 Min. auf 140°, so tritt quantitativ Isomerisierung zum Dimethylester La der α.α'-Dimethyl-ß.ß'-dichlormuconsäure (Lb) ein. Aus bereits dargelegten Gründen wird für La

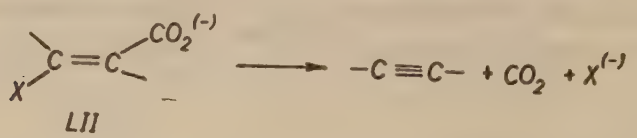
in Analogie zu XXXVI (s. S.35) die cis-trans-Form angenommen. Verseifung von La ergibt die freie Säure Lb. Die Konstitution von Lb wird durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von NaOH zur meso-α.α'-Dimethyl-adipinsäure (LI) und deren Vergleich mit einem authentischen Präparat (63) bewiesen.



L LI

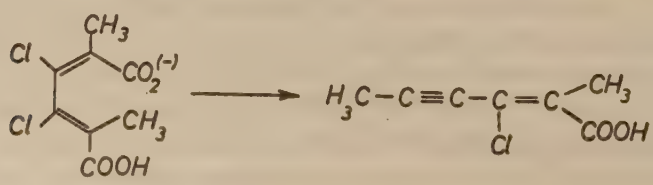
La : R = CH_3
Lb : R = H

Die vermutete trans-Stellung von Cl und COOH in Lb läßt sich nach einer von C.A. GROB (35 , 36) aufgefundenen Fragmentierungsreaktion α.ß-ungesättigter Carbonsäuren der allgemeinen trans-Struktur LII nachweisen. In alkalischem Medium findet eine Decarboxylierung von LII unter Bildung von Acetylenen statt, wenn X = Br bzw. $OSO_2C_6H_4Br$ ist (30).



LII

Mit X = Cl entsteht dementsprechend - allerdings unter wesentlich schärferen Bedingungen - aus dem Mononatriumsalz von Lb die 2-Chlor-1-methyl-penten-(1)-in-(3)-carbonsäure-(1) (LIII).



L b LIII

A.2.3.4 Das DMSA/Tetrachloräthylen-Addukt

Bei den photosensibilisierten Cycloadditionen von DMSA an trans-Dichloräthylen und an Trichloräthylen findet neben der Addition in geringem Maße auch Dimerisation des DMSA statt. Die DMSA-Dimerisation wird aber bei der Bestrahlung von DMSA in Tetrachloräthylen in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator zur Hauptreaktion. So werden 83% Dimeres, identifiziert durch IR-Spektrum, aber nur 2% Addukt erhalten. Die Cyclobutanstruktur des Adduktes geht aus der Analyse, Molgewichtsbestimmung und dem IR-Spektrum, das Anhydridbanden bei 1785 und 1865/cm aufweist, hervor. Bei der Bestrahlung von DMSA in Tetrachloräthylen in Abwesenheit von Benzophenon bildet sich nur noch wenig dimeres DMSA, jedoch kein Addukt mehr.

A.2.4 Photosensibilisierte Cycloadditionen von DMSA an Alkine

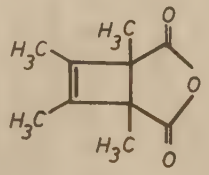
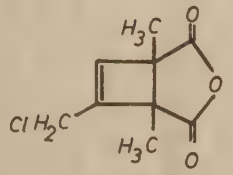
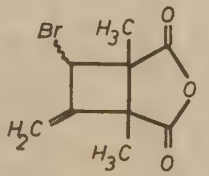
Substituierte Cyclobutene sind durch photosensibilisierte Cycloadditionen von MSA an Acetylenkohlenwasserstoffe und tertiäre Äthinylcarbinolacetate im präparativen Maßstabe gut zugänglich (s. Tab.4, S. 31). Entsprechende Cycloadditionen mit DMSA lassen sich ebenfalls glatt durchführen (s. Tab.8, S.50).

A.2.4.1 Das DMSA/Butin-(2)-Addukt [+)]

Die Bestrahlung von DMSA und Benzophenon in reinem Butin-(2) liefert in 72-proz. Ausbeute ein kristallines 1:1-Addukt vom Schmp. 95-96°. Im Einklang mit der Cyclobutenstruktur des Adduktes befindet sich dessen IR-Spektrum, das das charakteristische Anhydridbandenpaar bei 1790 und 1835/cm zeigt. Außerdem ist die für ein Derivat des 1.2-Dimethyl-cyclobuten-(1) zu erwartende C=C-Valenzschwingung (23, 24) bei 1710/cm

+) Vergl. Fußnote S.32

Tab. 8 Photosens. C_4-Cycloadditionen von DMSA an Alkine

Alkin	Addukt	Schmp. [°C]	Bildungsgeschwindigkeit * mit Sens.	ohne Sens.	Ausbeute mit Sens. [%]
$H_3C-C\equiv C-CH_3$		95-96	0,86	0,076	72
$HC\equiv C-CH_2Cl$		81-82	0,21	——	47
$HC\equiv C-CH_2Br$		90-91	0,16	——	45

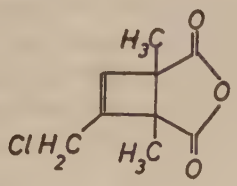
*) in Mole $\cdot 10^{-3}$ / Std.

vorhanden.

Im Vergleich zum MSA reagiert DMSA etwa dreimal langsamer. Die langsamere Adduktbildung mit DMSA ist möglicherweise die Folge einer sterischen Behinderung durch die Methylgruppen des DMSA. Wie MSA so läßt sich auch DMSA an Butin-(2) unsensibilisiert addieren, jedoch ist auch hier der Umsatz nur sehr gering.

A.2.4.2 Das DMSA/3-Chlor-propin-(1)-Addukt

Im Gegensatz zu MSA findet bei der Bestrahlung von DMSA in 3-Chlor-propin-(1) (Propargylchlorid) in Gegenwart von Benzophenon eine Addition statt. Unter den genannten Bedingungen wird in 47-proz. Ausbeute ein kristallines Reaktionsprodukt vom Schmp. 81-82° erhalten. Nach Analyse und Molgewichtsbestimmung handelt es sich um ein 1:1-Addukt von DMSA an das Chloralkin. In Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum, das Anhydridbanden bei 1790 und 1850/cm aufweist, wird für das DMSA/3-Chlor-propin-(1)-Addukt Formel LIV mit Cyclobutenstruktur angenommen.

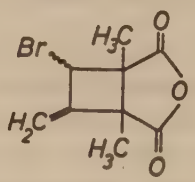


LIV

A.2.4.3 Das DMSA/3-Brom-propin-(1)-Addukt

Ebenso wie an 3-Chlor-propin-(1) läßt sich DMSA auch an 3-Brom-propin-(1) photosensibilisiert addieren. In 45 proz. Ausbeute wird ein kristallines Produkt vom Schmp. 90-91° erhalten, das nach Analyse und Molgewichtsbestimmung ein 1:1-Addukt darstellt. Das IR-Spektrum des Adduktes besitzt Banden bei 1790 und 1840/cm (Anhydrid) sowie eine C=C-Bande bei 1630/cm. Die langwelligere Verschiebung der C=C-Bande gegenüber der von LIV

(1650/cm) deutet auf eine exocyclische C=C-Bindung hin. Diese Vermutung bestätigt sich durch das NIR-Spektrum, das eine intensive Bande bei 622/cm mit dem ε-Wert 0.46 aufweist. Im allgemeinen besitzen semicyclische Doppelbindungen ε-Werte zwischen 0.25 und 0.32 (34,90). Der ungewöhnlich hohe Wert für LV ist vermutlich auf die Vierringstruktur des Adduktes zurückzuführen. Im Einklang mit Struktur LV befindet sich auch das NMR-Spektrum, das zwei Vinylprotonen, sechs Methylprotonen und ein tertiäres Proton zeigt.



LV

LV könnte durch eine der photosensibilisierten Cycloaddition vorgeschalteten Photoisomerisierung des 3-Brom-propin-(1) zum Bromallen entstanden sein. Unter den zur Darstellung von LV gewählten Bedingungen läßt sich in dem zurückgewonnenen 3-Brom-propin-(1) Bromallen gaschromatographisch nicht nachweisen. Auch bei der Bestrahlung von reinem 3-Brom-propin-(1) in Gegenwart von Benzophenon wird eine Isomerisierung zum Bromallen nicht beobachtet. Der Mechanismus der Bildung von LV ist nicht bekannt.

B. Theoretischer Teil

B.1. Substituenteneinflüsse bei photochemischen Reaktionen von MSA mit Olefinen und Alkinen

B.1.1 Beeinflussung der Reaktionen durch Substitution des Olefins

Aus den im vorstehenden Teil A dieser Arbeit geschilderten Ergebnissen geht hervor, daß die photochemischen Reaktionen des MSA mit Olefinen durch Substitution an der C=C-Bindung des Olefins wesentlich beeinflußt werden können. So läßt sich die bei Bestrahlungen von MSA und einfachen Olefinen wie n-Hepten-(1), Tetramethyläthylen und Cyclohexen in Gegenwart von Benzophenon dominierende Copolymerisation durch Halogensubstitution zugunsten von Cycloadditionen unterdrücken (s. Tab. 3, S. 15 u. 16). Schwächer scheint dagegen der Einfluß eines an der C=C-Bindung des Olefins befindlichen O-Acyl-Restes zu sein. So findet bei Bestrahlungen von MSA und den Enolacetaten aliphatischer und alicyclischer Aldehyde und Ketone in der Mehrzahl der untersuchten Fälle Copolymerisation, jedoch keine Cycloaddition statt. Lediglich das Cyclohexanonenolacetat bildet hier eine Ausnahme. Ebenfalls glatt verläuft die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an den cyclischen Enolester Vinylencarbonat (s. A.1.2.4, S. 12). Diese unterschiedlichen Substituenteneinflüsse von Halogenen und O-Acyl-Rest auf die Unterdrückung der zur angestrebten photosensibilisierten Cycloaddition konkurrierenden photochemischen Copolymerisation sollen im folgenden ausführlicher diskutiert werden.

Nach den Analysendaten handelt es sich bei den photosensibilisiert dargestellten MSA/Olefin-1:1-Copolymeren um relativ niedermolekulare Produkte, in denen MSA und Olefin vermutlich alternierend eingebaut sind (s. A.1.1.2, S. 6). Die praktisch perfekt alternierende Regelmäßigkeit in thermisch dargestellten MSA/Olefin-Copolymeren ist auf die Elektronendonatorwirkung des Olefins und die Elektronenacceptorwirkung des MSA zurückgeführt worden (12). Überträgt man diese Deutung auf die photosensibilisierten

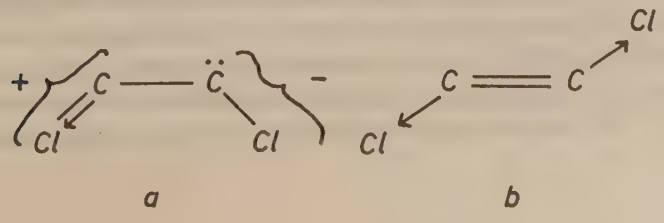
Copolymerisationen von MSA mit den erwähnten Olefinen, so würde in einem gebildeten MSA-Olefin-1.4-Biradikal bzw.einem Sensibilisator-MSA-Olefin-1.6-Biradikal (s. S.63) die im Olefinrest befindliche Radikalstelle aufgrund ihrer Elektronendonatoreigenschaft bevorzugt mit einem MSA-Molekül (im Grundzustand) reagieren. Durch weitere Addition von Olefin- und MSA-Molekülen würde so eine Kette aufgebaut, die in den hier behandelten Beispielen durch intramolekulare Kombination der endständigen Radikalstellen zu einem möglicherweise cyclischen Copolymeren (s. S. 6) terminiert. Ist am Aufbau des Copolymeren ein Sensibilisator-MSA-Olefin-1.6-Biradikal beteiligt, so würde die Termination unter gleichzeitiger Regeneration des Sensibilisators erfolgen. Wenn also für die bei Bestrahlungen von MSA und einfachen Olefinen in Gegenwart eines Sensibilisators eintretende Copolymerisation die Elektronenacceptoreigenschaft des MSA und die Elektronendonatoreigenschaft des Olefins verantwortlich sind, dann sollte sich durch eine Abschwächung der Donatoreigenschaft des Olefins eine Cycloaddition erreichen lassen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an Vinylencarbonat (s. A.2.4, S. 12), dessen C=C-Bindung infolge der elektronenanziehenden Eigenschaft des Carbonatrestes nur eine geringe Donatorwirkung besitzt. In Übereinstimmung hiermit befindet sich die Reaktivität der C=C-Bindung des Vinylencarbonates in thermischen DIELS-ALDER-Reaktionen mit Dienen wie Butadien, 2.3-Dimethylbutadien und Cyclopentadien (62).

Olefine, deren Elektronendonatoreigenschaft durch einen elektronenanziehenden Substituenten verringert ist, liegen auch in den bereits erwähnten Enolacetaten aliphatischer und alicyclischer Aldehyde und Ketone vor. Da aber bei Bestrahlungen von MSA und Enolacetaten, mit Ausnahme des Cyclohexanonenolacetates, in Gegenwart von Benzophenon nur polymere Mischaddukte isoliert werden können, muß man annehmen, daß die elektronenanziehende Eigenschaft des O-Acetylrestes zu gering ist, um die zur Cycloaddition konkurrierende Copolymerisation zu unterdrücken. Als Ursache hierfür wäre der dem -I-Effekt entgegengerichtete +M-Effekt des O-Acetylrestes in Erwägung zu ziehen. Diese Deutung

ist jedoch unbefriedigend und vermag zudem die Sonderstellung des Cyclohexanonenolacetates, an das sich MSA photosensibilisiert glatt unter Cyclobutanbildung addieren läßt, nicht zu erklären. Inwieweit bei den photosensibilisierten Umsetzungen des MSA mit Enolacetaten neben elektronischen auch sterische Faktoren eine Rolle spielen, ist ungewiß.

Im Gegensatz zur Acetoxygruppe, deren elektronenanziehende Eigenschaft offensichtlich nicht ausreicht, um die bei Bestrahlungen von MSA und Enolacetaten stattfindende Copolymerisation zu unterdrücken, wird eine wirksamere Beeinflussung durch die Halogene gewährleistet. Hier bedingt die relativ hohe Elektronegativität der Halogene, daß einerseits der -I-Effekt sehr stark ist, während andererseits der entgegen gerichtete +M-Effekt nur wenig ausgeprägt ist (91). Befindet sich das Halogen nicht an der Doppelbindung des Olefins, sondern in Allylstellung, so erfolgt anstelle von Cycloaddition die Bildung polymerer Mischaddukte (s. S. 21).

Während die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an cis-Dichloräthylen stattfindet, erweist sich trans-Dichloräthylen für eine entsprechende Cycloaddition als ungeeignet (s. S. 28). Da sich aber MSA an höher substituierte Chlorolefine wie 2-Chlor-propen, 1-Chlor-2-methyl-propen-(1) und 1.1-Dichlor-2-methyl-propen-(1) photosensibilisiert glatt addieren läßt, scheidet eine mögliche sterische Behinderung aus. Im cis-Dichloräthylen besteht zwischen den beiden Chloratomen eine ausgeprägte Wechselwirkung, die sowohl die zu erwartende sterische Behinderung als auch elektrostatische Abstoßung überwindet. H.G. VIEHE (96) und K.S. PITZER (67) deuten diese Wechselwirkung mit ungleichen Ladungen der beiden Chloratome, die gewissermaßen ein Elektronen-Donator-Acceptor-Paar bilden können (Formel a). Hierdurch bliebe dann die für die photochemische Cycloaddition mit MSA erforderliche Elektronendichte der C=C-Bindung erhalten.



a *b*

Die im cis-Dichloräthylen zwischen den Chloratomen dominierenden Anziehungskräfte fehlen im trans-Dichloräthylen, sodaß beide Chloratome unbehindert einen -I-Effekt ausüben können (Formel b). Hierdurch ergäbe sich eine starke Elektronenverarmung der C=C-Bindung, mit der das elektronenaffine MSA nicht mehr reagieren kann. Diese auf der geringen Elektronendichte der C=C-Bindung des trans-Dichloräthylens basierende Interpretation erweist sich jedoch allein als unzureichend, da, wie das Beispiel der photosensibilisierten Cyclodimerisation des MSA (85) zeigt, eine photochemische Cycloaddition des MSA an eine C=C-Bindung mit geringem Elektronenangebot grundsätzlich möglich ist. Ob im System MSA/trans-Dichloräthylen Molekülkomplexbildung für den Reaktionsablauf eine wesentliche Rolle spielt, bedarf weiterer Versuche.

B.1.2 Beeinflussung der Reaktionen durch Substitution des MSA

Die bisherigen Ausführungen haben gezeigt, daß sich die zur photosensibilisierten Cycloaddition von MSA an Olefine konkurrierende Copolymerisation durch elektronenanziehende Substituenten an der C=C-Bindung des Olefins unterdrücken läßt. Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch, wenn man anstelle des MSA ein MSA-Derivat verwendet, dessen Elektronenacceptoreigenschaft durch elektronenspendende Substituenten verringert ist. Diese Bedingung ist im DMSA erfüllt, in dem die Methylgruppen auf die C=C-Bindung einen +I-Effekt ausüben. DMSA vermag daher mit einer Vielzahl von Olefinen verschiedenen Typs photosensibilisiert unter Cyclobutanbildung zu reagieren (s. A.2, S. 39). Dies gilt auch für solche Olefine, an die sich MSA nicht addieren läßt. So verläuft die photosensibilisierte Cycloaddition von DMSA an Trichloräthylen überraschend glatt. Erschwert scheint dagegen die entsprechende Addition an trans-Dichloräthylen und Tetrachloräthylen zu sein. In beiden Fällen findet neben der Cycloaddition in beträchtlichem Umfang die Cyclodimerisation des DMSA statt (s. A.2.3.2, S. 44 u. A.2.3.4, S. 49). Da die photosensibilisierte Cycloaddition von DMSA an das dem Tetrachloräthylen analog gebaute Tetra-

methyläthylen glatt verläuft, scheidet eine sterische Behinderung der Cycloaddition durch die Chloratome des Tetrachloräthylens aus. Als Ursache kommt daher nur die durch vierfache Chlorsubstitution bedingte Elektronenverarmung der C=C-Bindung des Tetrachloräthylens in Frage.

Die Skala der Olefine, an die sich DMSA photosensibilisiert unter Vierringbildung addieren läßt, wird durch elektronenreiche Olefine noch erweitert. Ein Beispiel hierfür ist die photosensibilisierte Cycloaddition von DMSA an Äthylvinyläther (85). Dieser Addition entspricht auch die durch Benzophenon sensibilisierte Photocycloaddition von DMSA an Furan (85), die überraschend ein Cyclobutanderivat und nicht eines der sterisch möglichen Dehydro-Cantharidine liefert.

B.1.3 Zur photosensibilisierten Cycloaddition von MSA und DMSA an die C-C-Dreifachbindung

Die zu Cyclobutenen führenden photosensibilisierten Cycloadditionen von MSA an Acetylenkohlenwasserstoffe wie Butin-(2) und n-Hexin-(1) sowie an tertiäre Äthinylcarbinolacetate (s.A.1.4, S.30) zeigen, daß sich die Acetylenbindung bei photochemischen Reaktionen mit MSA bzw. DMSA ähnlich wie ein elektronenarmes Olefin verhält. Die Frage nach der Ursache der in Bezug auf MSA als Elektronenacceptor geringen Elektronendonatoreigenschaft der Alkine wird durch die spezielle Elektronenanordnung in der Kohlenstoffdreifachbindung beantwortet.

Durch den gegenüber der Doppelbindung verkürzten C-C-Bindungsabstand der Dreifachbindung sind deren $\widetilde{\pi}$ -Elektronen trotz der energetisch ungünstigen Anhäufung auf relativ engem Raum fester gebunden als die π -Elektronen der Doppelbindung. Die Konzentrierung dreier Bindungselektronenpaare in dem Raum zwischen den beiden C-Atomen bewirkt eine weniger starke Abschirmung der Kernladung der C-Atome. Daher überwiegen bei den Alkinen die nucleophilen Reaktionen (15), während bei Olefinen die elektrophilen Reaktionen im Vordergrund stehen. Durch elektronenanziehende Sub-

stituenten wird der nucleophile Charakter des Olefins und damit auch seine Elektronendonatoreigenschaft abgeschwächt. Hinsichtlich der Additionsbereitschaft bei photosensibilisierten Cycloadditionen mit MSA bzw. DMSA sollte sich daher ein Alkin von einem elektronenarmen Olefin nur unwesentlich unterscheiden. Im Einklang hiermit befinden sich die vorliegenden Versuchsergebnisse.

Substituenteneinflüsse, die, wie bereits erwähnt, den Reaktionsablauf bei photosensibilisierten Umsetzungen von MSA mit Olefinen bestimmen, werden auch bei den Bestrahlungen von MSA und Alkinen in Gegenwart von Benzophenon beobachtet. So reagiert MSA mit tertiären Äthinylcarbinolacetaten glatt zu Cyclobutenderivaten, während entsprechende Versuche mit den Acetaten primärer und sekundärer Äthinylcarbinole Copolymere liefern (s. A.1.4.3 - A.1.4.5, S.37). Diese unterschiedlichen Ergebnisse lassen sich unter Heranziehung des induktiven bzw. mesomeren Effektes der Acetoxygruppe nicht erklären. Für die Beantwortung der Frage nach der Ursache der bei Verwendung primärer und sekundärer Äthinylcarbinolacetate dominierenden Copolymerisation sind weitere Versuche erforderlich.

Wie komplex die Verhältnisse bei den photosensibilisierten Cycloadditionen von MSA und DMSA mit Alkinen sind, geht auch aus dem Befund hervor, daß sich DMSA an 3-Chlor- und 3-Brompropin-(1) photosensibilisiert addieren läßt, während analoge Cycloadditionen mit MSA nicht stattfinden. Versuche, diese Ergebnisse allein mit einer durch die Substituenten hervorgerufenen Veränderung des Dreifachbindungscharakters der Substrate zu erklären, erweisen sich als unzureichend. Inwieweit das Ausbleiben von Cycloadditionen auf eine Desaktivierung des Sensibilisators zurückzuführen ist, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

B.2 Zum Mechanismus der photosensibilisierten Vierringbildung

B.2.1 Nachweis der Sensibilisatorwirkung des Benzophenons

Die im präparativen Teil A aufgeführten Cyclobutan- und Cyclobutenderivate entstehen in teilweise recht guten Aus-

beuten bei Bestrahlungen von MSA bzw. DMSA und Olefinen bzw. Alkinen in Gegenwart von Benzophenon. Die Mehrzahl der Addukte wird auch, wenngleich meist in nur sehr geringer Menge, in Abwesenheit von Benzophenon erhalten. In diesen Fällen ist die beträchtliche Umsatzsteigerung bereits ein eindeutiger Beweis für die Sensibilisatorwirkung des Benzophenons. Nicht so klar ersichtlich ist dagegen die Sensibilisierung bei der Cycloaddition von DMSA an Trichloräthylen, die auch ohne Benzophenon überraschend glatt verläuft. Jedoch gelingt auch hier der Nachweis der Sensibilisatorwirkung des Benzophenons durch selektive Einstrahlung. Belichtet man das System DMSA/Trichloräthylen (0.42 Mol DMSA in 150 ccm Trichloräthylen) mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 334$ nm (29.9×10^3 cm^{-1}), so erfolgt die Adduktbildung erst nach Zusatz von Benzophenon. Im System cis-Dichloräthylen/MSA findet die unsensibilisierte Cycloaddition ebenfalls nur bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 334$ nm statt.

B.2.2 Die Beeinflussung der Benzpinakonbildung bei Bestrahlung von Benzophenon in Isopropanol durch MSA, DMSA und verschiedene Chorolefine und Halogenalkine

In den beschriebenen photosensibilisierten Cycloadditionen mit MSA und DMSA fungiert Benzophenon lediglich als Sensibilisator. So wird die bei Bestrahlung von Benzophenon in Cyclohexen durch Dehydrierung des Cyclohexens erfolgende Benzpinakonbildung (6) in Gegenwart von MSA und DMSA nicht beobachtet. Auch die in Abwesenheit von DMSA stattfindende photochemische Oxetanbildung durch Cycloaddition von Benzophenon an Tetramethyläthylen (6) bzw. 2.4.4-Trimethyl-penten-(1) (44) wird durch MSA völlig unterdrückt. Eine weitere Reaktion photochemisch angeregter Carbonylverbindungen stellt die von G.BÜCHI und Mitarb. (21) gefundene Cycloaddition von Acetophenon oder Benzaldehyd an Acetylenkohlenwasserstoffe wie Decin-(5) dar. Hierbei entstehen als instabile Zwischenprodukte Oxetene (Oxa-Cyclobutene), die sich zu α,ß-ungesättigten Ketonen umlagern. Solche Reaktions-

produkte, die sich auch durch Cycloaddition des photochemisch angeregten Benzophenons an die Kohlenstoffdreifachbindung bilden könnten, lassen sich bei Bestrahlungen von Benzophenon und Alkinen wie Butin-(2) oder n-Hexin-(1) in Gegenwart von MSA bzw. DMSA ebenfalls nicht nachweisen. Hieraus folgt, daß zwischen photochemisch angeregtem Benzophenon und MSA bzw. DMSA eine intensive Wechselwirkung besteht, durch die die oben angeführten möglichen photochemischen Reaktionen des Benzophenons (Bildung von Benzpinakon, Oxetanen oder α,ß-ungesättigten Ketonen) inhibiert werden.

Im Widerspruch zur oben angenommenen intensiven Wechselwirkung zwischen photochemisch angeregtem Benzophenon und MSA befinden sich die Ergebnisse der Bestrahlungen von MSA und Benzophenon in Tri- und Tetrachloräthylen, wonach eine Cycloaddition von MSA an die Chlorolefine nicht stattfindet. Da hierfür eine sterische Behinderung nicht in Frage kommt (s. S.55), muß man als Ursache für das Ausbleiben der Cycloaddition eine bevorzugte Reaktion des photochemisch angeregten Benzophenons mit den Chlorolefinen annehmen. Eine Cyclodimerisation der Chlorolefine wie auch eine Addition des Benzophenons an Tri- und Tetrachloräthylen unter Oxetanbildung findet dabei nicht statt. Es muß sich hier also um eine reine Desaktivierung des angeregten Sensibilisators ohne chemische Veränderung des Systems handeln. Eine Stütze für diese Annahme besteht in der starken Inhibierung der photochemischen Benzpinakonbildung, die in Gegenwart dieser Chlorolefine beobachtet wird (s. Tab. 9).

Tabelle 9 zeigt die unterschiedliche Beeinflussung der photochemischen Benzpinakonbildung durch die einzelnen Inhibitoren. So wird die Photoreduktion des Benzophenons in Isopropanol durch Zusatz von jeweils 0.1 Mol MSA, DMSA, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen und 3-Brom-propin-(1) vollständig unterdrückt. Weniger wirksam sind dagegen bei gleicher Konzentration cis- und trans-Dichloräthylen. Letzteres hemmt die Benzpinakonbildung beträchtlich, während cis-Dichloräthylen praktisch keine Wirkung zeigt. Erst in höherer Konzentration (0.4 Mol) inhibiert auch

cis-Dichloräthylen teilweise die Benzpinakonbildung. Als ein relativ schwacher Inhibitor im Vergleich zum 3-Brom-propin-(1) erweist sich 3-Chlor-propin-(1).

Tabelle 9

Inhibitor-menge	Inhibitoren	Benzpinakon (g)
----	----	2.62
0.104 Mol	Tetrachloräthylen	----
0.104 Mol	Trichloräthylen	----
0.104 Mol	tr-Dichloräthylen	0.40
0.416 Mol	tr-Dichloräthylen	0.22
0.104 Mol	cis-Dichloräthylen	2.55
0.416 Mol	cis-Dichloräthylen	1.18
0.100 Mol	3-Chlor-propin-(1)	1.77
0.400 Mol	3-Chlor-propin-(1)	1.50
0.100 Mol	3-Brom-propin-(1)	----
0.102 Mol	MSA	----
0.100 Mol	DMSA	----+)

Versuchsbedingungen: 15 g Benzophenon in 150 ccm Isopropanol, Bestrahlungsdauer: 1 Std., Lampe: Philips HPK 125 W, Reaktionsgefäß: Solidex-Glas.

+) Bei diesem Versuch wurden 200 mg dimeres DMSA (85) isoliert.

Auf Grund der bei Bestrahlungen von MSA in Tri- und Tetrachloräthylen sowie 3-Brom-propin-(1) ausbleibenden photosensibilisierten Cyclodimerisation des MSA (85) muß man eine gegenüber dem MSA noch gesteigerte Inhibitorwirkung des Tri-

und Tetrachloräthylens sowie des 3-Brom-propin-(1) annehmen. Obwohl 3-Chlor-propin-(1) ein schwächerer Inhibitor als MSA ist, wird bei der Bestrahlung von MSA und Benzophenon in reinem 3-Chlor-propin-(1) weder eine photosensibilisierte Cycloaddition des MSA an das Alkin noch eine photosensibilisierte Cyclodimerisation des MSA beobachtet (s. S. 39). Dieser Befund läßt sich erklären, wenn man berücksichtigt, daß die Wirkung des Inhibitors mit steigender Konzentration zunimmt. Die Tatsache, daß sich DMSA an alle in Tab. 9 zusammengestellten ungesättigten Halogenverbindungen photosensibilisiert unter Vierringbildung addieren läßt, zeigt, daß DMSA alle anderen angeführten Inhibitoren an Wirksamkeit übertrifft.

trans-Dichloräthylen hemmt die photochemische Benzpinakonbildung stärker als cis-Dichloräthylen, jedoch sind beide Isomeren schwächere Inhibitoren als MSA. In Übereinstimmung hiermit befinden sich die Ergebnisse der durch Benzophenon photosensibilisierten cis-trans-Isomerisierung der beiden 1.2-Dichloräthylene in Gegenwart von MSA. Die Bestrahlung von Benzophenon (0.02 Mol) in reinem trans-Dichloräthylen (ca. 2 Mol) liefert nach 24 Stdn. 13% (ca. 0.26 Mol) cis-Dichloräthylen, der entsprechende Versuch mit cis-Dichloräthylen 5% (ca. 0.1 Mol) trans-Dichloräthylen. In Gegenwart von 0.1 Mol MSA werden unter den gleichen Bedingungen aus trans- 5% (ca. 0.1 Mol) cis- und aus cis- 1% (ca. 0.02 Mol) trans-Dichloräthylen erhalten. Die Isomerisierung des trans-Dichloräthylens wird also durch MSA um den Faktor 2.6, die des cis-Dichloräthylens um den Faktor 5 gehemmt. Hieraus folgt, daß sowohl bei der Bestrahlung von MSA und Benzophenon in trans- als auch in cis-Dichloräthylen eine Reaktion zwischen photochemisch angeregtem Benzophenon und MSA stattfindet. Die Anzahl der auf diese Weise angeregten MSA-Moleküle muß jedoch in trans- geringer als in cis-Dichloräthylen sein. Da MSA sich photosensibilisiert an cis- nicht aber an trans-Dichloräthylen addieren läßt, könnte man annehmen, daß die geringe Anzahl angeregter MSA-Moleküle in trans-Dichloräthylen zur Bildung von Cycloaddukten nicht ausreicht. Dem widerspricht aber die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an cis-Dichloräthylen in trans-

Dichloräthylen. Das Ausbleiben der photosensibilisierten Cycloaddition von MSA an trans-Dichloräthylen ist daher auf eine gegenüber dem cis-Dichloräthylen verminderte Reaktionsbereitschaft (s. S. 56) zurückzuführen.

B.2.3 Zum Mechanismus der Sensibilisatorwirkung des Benzophenons

Nach Auffassung von G.O. SCHENCK (83) beruht die Wirkung des Photosensibilisators (Sens.) nicht auf einer rein physikalischen Energieübertragung vom angeregten Sensibilisator auf eines oder beide der Cycloaddition unterliegenden Substrate A und B. Die Photosensibilisation erfolgt vielmehr als Zwischenreaktionskatalyse über kurzlebige Photoaddukt-Biradikale ($Sens^{rad}—A$) und entspricht damit ganz dem Prinzip der rein biradikalischen photosensibilisierten O_2-Übertragungsreaktion (80).

Sens	$\xrightarrow{h\nu}$	$Sens^{rad}$ +)	1
$Sens^{rad}$ + A	$\longrightarrow$	$Sens^{rad}—A$	2
$Sens^{rad}—A$	$\longrightarrow$	Sens + A	3
$Sens^{rad}—A$ + B	$\longrightarrow$	AB + Sens	4

Die Übertragung des vorstehenden Mechanismus auf die photosensibilisierten Cycloadditionen mit MSA bzw. DMSA würde bedeuten, daß zunächst durch Absorption eines wirksamen Lichtquants ein Benzophenon-Biradikal (phototrop-isomeres Biradikal (77)) entsteht, das sich an A = MSA bzw. DMSA unter Bildung eines Benzophenon-A-Adduktbiradikals addiert. Die Reaktion dieses Adduktbiradikales mit B = Olefin bzw. Alkin führt dann unter Regeneration von Benzophenon zu Cycloaddukten = AB. Die Teilreaktion 4 erfolgt als einstufige Abgabereaktion nach dem Prinzip

---

+) $Sens^{rad}$ steht als Sammelbegriff für den ersten angeregten Singulett- und Triplettzustand.

der Mehrzentrentermination (80 , 82) (vgl. hierzu S. 67). In diesem allgemeinen Reaktionsschema sind A und B grundsätzlich vertauschbar. Man könnte daher für die durch Benzophenon sensibilisierte Cycloaddition von MSA an cis-Dichloräthylen auch die Bildung eines Benzophenon-cis-Dichloräthylen-Addukt-Biradikals annehmen. Da in diesem Adduktbiradikal die freie Drehbarkeit der Chloratome nicht behindert sein sollte, müßte bei der Reaktion mit MSA neben den beiden Cycloaddukten XXVIII und XXIX mit cis-ständigen Chloratomen auch das trans-3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XXXI) entstehen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an cis-Dichloräthylen sollte daher über ein Benzophenon-MSA-Adduktbiradikal verlaufen.

Die Bildung der beiden isomeren Cyclobutanderivate XXVIII und XXIX mit cis-ständigen Chloratomen bei der Bestrahlung von MSA und Benzophenon in trans-Dichloräthylen wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß selbst in Gegenwart von 0.1 Mol MSA noch eine photosensibilisierte Isomerisierung des trans-Dichloräthylens (5% cis-Dichloräthylen) stattfindet (s. S.62). Hier liegen also Benzophenon-trans-Dichloräthylen- und Benzophenon-MSA-Adduktbiradikale vor, von denen nur das Letztere genau wie bei der Bestrahlung von MSA und Benzophenon in cis-Dichloräthylen, zur Bildung der beiden isomeren Cyclobutanderivate XXVIII und XXIX fähig ist.

Bei Bestrahlungen von MSA in Tri- bzw. Tetrachloräthylen, 3-Chlor- und 3-Brom-propin-(1) in Gegenwart von Benzophenon werden Reaktionen (Cycloaddition, Cyclodimerisation) des MSA nicht beobachtet. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche zur Inhibierung der photochemischen Benzpinakonbildung (s. Tab. 9, S. 61) muß man daher annehmen, daß bei Bestrahlungen von MSA und Benzophenon in den oben genannten Chlorolefinen und Halogenalkinen im Gegensatz zu den entsprechenden Versuchen mit cis- und trans-Dichloräthylen ausschließlich Benzophenon-Chlorolefin(Halogenalkin)-Adduktbiradikale gebildet werden. Aus solchen Adduktbiradikalen könnten nun dimere Chlorolefine (Chlorcyclo-

butane), Chloroxetane oder auch α,ß-ungesättigte Ketone(aus Benzophenon-Alkin-Adduktbiradikalen über primär gebildete Oxetene) entstehen. Da sich die erwähnten Substanzen jedoch nicht nachweisen lassen, muß man annehmen, daß die Benzophenon-Chlorolefin(Halogenalkin)-Adduktbiradikale energetisch instabil sind und daher rasch in die einzelnen Komponenten wieder zerfallen.

DMSA läßt sich im Gegensatz zu MSA photosensibilisiert an trans-Di-, Tri- und Tetrachloräthylen sowie an 3-Chlor- und 3-Brom-propin-(1) unter Vierringbildung addieren. Das bedeutet aber, daß bei Bestrahlung von DMSA und Benzophenon in den genannten Chlorolefinen und Halogenalkinen für die Cycloaddition erforderliche Benzophenon-DMSA-Adduktbiradiklae entstehen. Danach besitzt DMSA im Vergleich zu MSA, Tri- und Tetrachloräthylen, trans-Dichloräthylen, 3-Chlor- und 3-Brom-propin-(1) eine ausgeprägte Tendenz, mit photochemisch angeregtem Benzophenon (Benzophenonbiradikal) unter Adduktbildung zu reagieren. Als Erklärung hierfür kämen unterschiedliche Radikalaffinitäten der einzelnen Komponenten in Frage. Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse müßten die Radikalaffinitäten gegenüber dem Benzophenonbiradikal in der Reihenfolge cis-Dichloräthylen, 3-Chlor-propin-(1), trans-Dichloräthylen, MSA, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, 3-Brom-propin-(1) und DMSA zunehmen.

Nach G.S. HAMMOND (40) verläuft die photosensibilisierte C_4-Cycloaddition auf rein physikalischem Wege durch Übertragung von Triplettanregung. Danach geht der Sensibilisator (Sens) nach Absorption eines wirksamen Lichtquants in Sens-Singulett = $Sens^{*(1)}$ über, aus dem durch „ intersystem crossing" ein Sens-Trip-

Sens		$\xrightarrow{h\nu}$	$Sens^{*(1)}$			5
$Sens^{*(1)}$		$\longrightarrow$	$Sens^{*(3)}$			6
$Sens^{*(3)}$		$\longrightarrow$	Sens			7
$Sens^{*(3)}$	+ A	$\longrightarrow$	Sens	+	$A^{*(3)}$	8
$A^{*(3)}$	+ B	$\longrightarrow$	AB			9

lett = Sens$^{*(3)}$ entsteht. Die Übertragung von Triplettanregung von Sens$^{*(3)}$ auf A in diffusionskontrollierten Stößen führt zu A-Triplett = A$^{*(3)}$. Die Reaktion von A$^{*(3)}$ mit B liefert AB. Die unterschiedliche Inhibitorwirkung der in Tab. 9, S.61 aufgeführten Löschsubstanzen würde man nach diesen Vorstellungen auf verschieden hohe Triplettenergieniveaus zurückführen.

Als wesentliche Stütze für den über ein Sensibilisator-Adduktbiradikal verlaufenden Mechanismus der photosensibilisierten C_4-Cycloaddition wird von G.O.SCHENCK (84) das Auftreten verschiedener Produkte bei sensibilisierter und unsensibilisierter Reaktion herangezogen. Diese Befunde schließen jedoch eine physikalische Energieübertragung nicht unbedingt aus, wenn man annimmt, daß die Reaktionen von Singulett- und Triplettzustand einer Substanz verschiedene Produkte liefern. In dieser Hinsicht erlauben die Ergebnisse der durch Benzophenon sensibilisierten und der unsensibilisierten Photoreaktion von MSA mit Cyclohexen (s. A.1.1.2, S. 4-6) den Ausschluß eines der beiden diskutierten Mechanismen nicht.

Die durch Benzophenon sensibilisierte Photoisomerisierung der 1.2-Dichloräthylene (39) enthält - vorausgesetzt, daß die von G.S. HAMMOND (43) vorgeschlagenen Werte der Triplettenergien für cis- (75-76 kcal/Mol) und trans-Dichloräthylen (73-74 kcal/Mol) stimmen - endotherme Energieübertragungsprozesse. Analoge Effekte treten auch bei der photosensibilisierten Isomerisierung der Piperylene, Stilbene sowie bei Malein- und Fumarester auf (42). G.S. HAMMOND (42) deutet diese Befunde mit einer „ non-vertical-excitation", die nicht mehr dem FRANCK-CONDON-Prinzip folgt. Eine äquivalente und zudem noch energetisch günstigere Deutung hierfür bietet der von G.O. SCHENCK (83) geforderte Sensibilisator-Adduktbiradikal-Mechanismus, wenn man annimmt, daß die Bildung einer Bindung zwischen Sensibilisator und Substrat eine geringe oder gar keine Aktivierungsenergie benötigt.

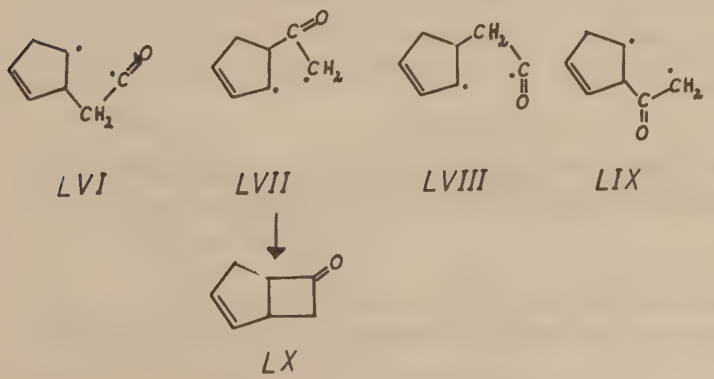
Die Betrachtungen zum Mechanismus der Wirkungsweise des Sensibilisators (Benzophenon) bei den photosensibilisierten Cycloadditionen mit MSA bzw. DMSA zeigen, daß eine Interpretation der vorliegenden Ergebnisse sowohl nach dem von G.O. SCHENCK (83)

geforderten „ Sensibilisator-Adduktbiradikal-Mechanismus" als auch nach einer rein physikalischen Energieübertragung (40) - vorbehaltlich aller Einwände gegen die Beschreibung des Triplettzustandes (87) - grundsätzlich möglich ist.

B.2.4 Zur Frage des ein- bzw. zweistufigen Mechanismus der Vierringbildung

Sowohl bei thermischen als auch bei photochemischen C_4-Cycloadditionen kann die Knüpfung der neuen σ-Bindungen grundsätzlich in einem ein- oder zweistufigen Prozeß erfolgen.

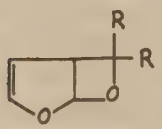
Für eine Vielzahl der zu Cyclobutanderivaten führenden thermischen Cycloadditionen ungesättigter Verbindungen wird ein biradikalischer Mechanismus diskutiert (75). Der Vorteil eines biradikalischen Mechanismus besteht unter anderem darin, die Richtung der Cycloaddition mit unsymmetrisch substituierten Äthylenen vorauszusagen. Dies sei am Beispiel der thermischen Cycloaddition von Keten an Cyclopentadien (14) näher erläutert. Von den vier möglichen Biradikalen LVI - LIX sollte LVII am stabilsten sein, da in LVII die beiden einsamen Elektronen durch Wechselwirkungen mit ungesättigten Gruppen stabilisiert werden können. Wie zu erwarten, entsteht als Endprodukt nur LX durch Ringschluß aus LVII.



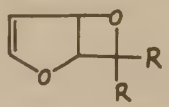
In weiteren zahlreichen thermischen C_4-Cycloadditionen wie z. B. der Dimerisation von Acrylnitril (75) oder der Cycloaddition von 1.1-Dichlor-2.2-difluor-äthylen an Styrol (75) entstehen als Endprodukte immer nur solche Cyclobutanderivate, denen als Zwischenprodukt das stabilere 1.4-Biradikal zugrunde liegt. Da dieses Orientierungsprinzip ganz allgemein zu gelten scheint, ist es für sich schon ein starker Hinweis für einen zweistufigen, radikalischen Mechanismus der thermischen C_4-Cycloaddition.

Der Nachweis eines biradikalischen Zwischenproduktes in den thermischen Cycloadditionen von 1.1-Dichlor-2.2-difluoräthylen an die isomeren 2.4-Hexadiene gelang L.K. MONTGOMERY, K. SCHUELLER und P.D. BARTLETT (59). Unter Bedingungen, wo weder die entsprechenden Cycloaddukte noch die geometrischen Isomeren des 2.4-Hexadiens isomerisieren, liefert das cis-cis-Dien zwei isomere Cycloaddukte, das trans-trans-Dien zwei weitere Cycloaddukte und das cis-trans-Dien ein Gemisch aller vier Isomeren. Diese sterisch unspezifisch verlaufende Cycloaddition zeigt, daß im genannten Falle die Vierringbildung nach einem zweistufigen Mechanismus erfolgt.

Von photochemischen Cycloadditionen scheint die zu Oxetanen führende Addition von Carbonylverbindungen wie Benzophenon an Olefine hinsichtlich der Orientierung wie die oben erwähnten thermischen Cycloadditionen zu verlaufen (54). So wird bei Bestrahlung von Benzophenon in Furan von den beiden möglichen Cycloaddukten LXI und LXII nur LXI gebildet (86).



LXI



LXII

$R = C_6H_5$

Für einen zweistufigen Mechanismus photochemischer C_4-Cycloadditionen sind bisher nur wenige Beispiele bekannt. P. de MAYO u. Mitarb. (56) fanden, daß bei der Bestrahlung von Maleinsäurediäthylester in Cyclohexen u.a. Derivate des trans-Bicyclo[4.2.0]octans entstehen. Die von J.A. BARLTROP u. R. ROBSON (9) beschriebene photochemische C_4-Cycloaddition von MSA an Cyclohexen liefert neben anderen Produkten das trans-Bicyclo[4.2.0]octan-cis-dicarbonsäure-(7.8)-anhydrid (V) (s.S. 6). Auf Grund dieser Befunde wird in beiden Fällen von den Autoren ein zweistufiger Mechanismus der photochemischen Vierringbildung diskutiert. Bei den angeführten Beispielen handelt es sich um unsensibilisierte Reaktionen.

Das einzige Beispiel einer nach einem zweistufigen Mechanismus erfolgenden photosensibilisierten C_4-Cycloaddition stellt die von G.S. HAMMOND u. Mitarb. (41) beschriebene C_4-Cyclodimerisation des Butadiens und Isoprens dar. Im Gegensatz zu diesen C_4-Cycloadditionen sprechen die Ergebnisse der photosensibilisierten C_4-Cycloadditionen von MSA und DMSA wegen der Retention der Konfiguration für einen einstufigen Mechanismus. Als Argument gegen einen einstufigen Mechanismus könnte man anführen, daß bei der photosensibilisierten Reaktion von MSA bzw. DMSA mit einem Olefin in einem möglicherweise entstandenen biradikalischen Zwischenprodukt die freie Drehbarkeit eines Substituenten behindert ist. Hiergegen spricht jedoch die Tatsache, daß in den bei der thermischen Cycloaddition von 1.1-Dichlor-2.2-difluor-äthylen an die isomeren 2.4-Hexadiene (59) auftretenden biradikalischen Zwischenprodukten die Geschwindigkeit der Rotation eines Substituenten etwa 10 mal größer als die Geschwindigkeit der Bindungsknüpfung zum Vierring ist.

B.2.5 Die Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung bei der photosensibilisierten C_4-Cycloaddition von MSA an cis-Dichloräthylen

Bei der Bestrahlung von MSA in reinem cis-Dichloräthylen in Gegenwart von Benzophenon werden das cis-trans-cis-

Isomere XXIX und das all-cis-Isomere XXVIII im annähernd gleichen Mengenverhältnis gebildet. Ein Gemisch von XXVIII und XXIX etwa gleicher Zusammensetzung entsteht auch bei der Bestrahlung von MSA und Benzophenon in trans-Dichloräthylen (s.S. 23). Unter definierteren Einstrahlungsbedingungen ($\lambda > 334$nm, selektive Anregung des Benzophenons) führt die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an cis-Dichloräthylen in cis-Dichloräthylen als Lösungsmittel zu einem Produktverhältnis XXVIII : XXIX = 81 : 19, in trans-Dichloräthylen jedoch zu einem Verhältnis XXVIII : XXIX = 28 : 72. Die sich hieraus andeutende Lösungsmittelabhängigkeit des Produktverhältnisses XXVIII : XXIX wird durch Bestrahlungen von MSA, Benzophenon und cis-Dichloräthylen in verschiedenen Lösungsmitteln bestätigt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

Lösungsmittel	$DK_{Lsgm.}$ (20^{o})	Produktverhältnis XXVIII	Produktverhältnis XXIX	log $\frac{XXVIII}{XXIX}$
Aceton	21.40	91	9	1.005
cis-Dichloräthylen	9.30	81	19	0.630
sym. Tetrachloräthan	8.08	50	50	0.000
trans-Dichloräthylen	2.20	28	72	-0.404
Tetrachlorkohlenstoff	2.20	24	76	-0.501

Versuchsbedingungen: 0.05 - 0.1 Mol MSA, 0.022 Mol Benzophenon und 0.1 - 0.4 Mol cis-Dichloräthylen in 180 ccm Lösungsmittel. Bestrahlungsdauer: 24 Stdn., Temp.: 20 $\pm$ 2^{o}.

Die angegebenen Mengenverhältnisse sind durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril sowie durch quantitative IR-Spektroskopie von Vergleichsmischungen von XXVIII und XXIX ermittelt worden.

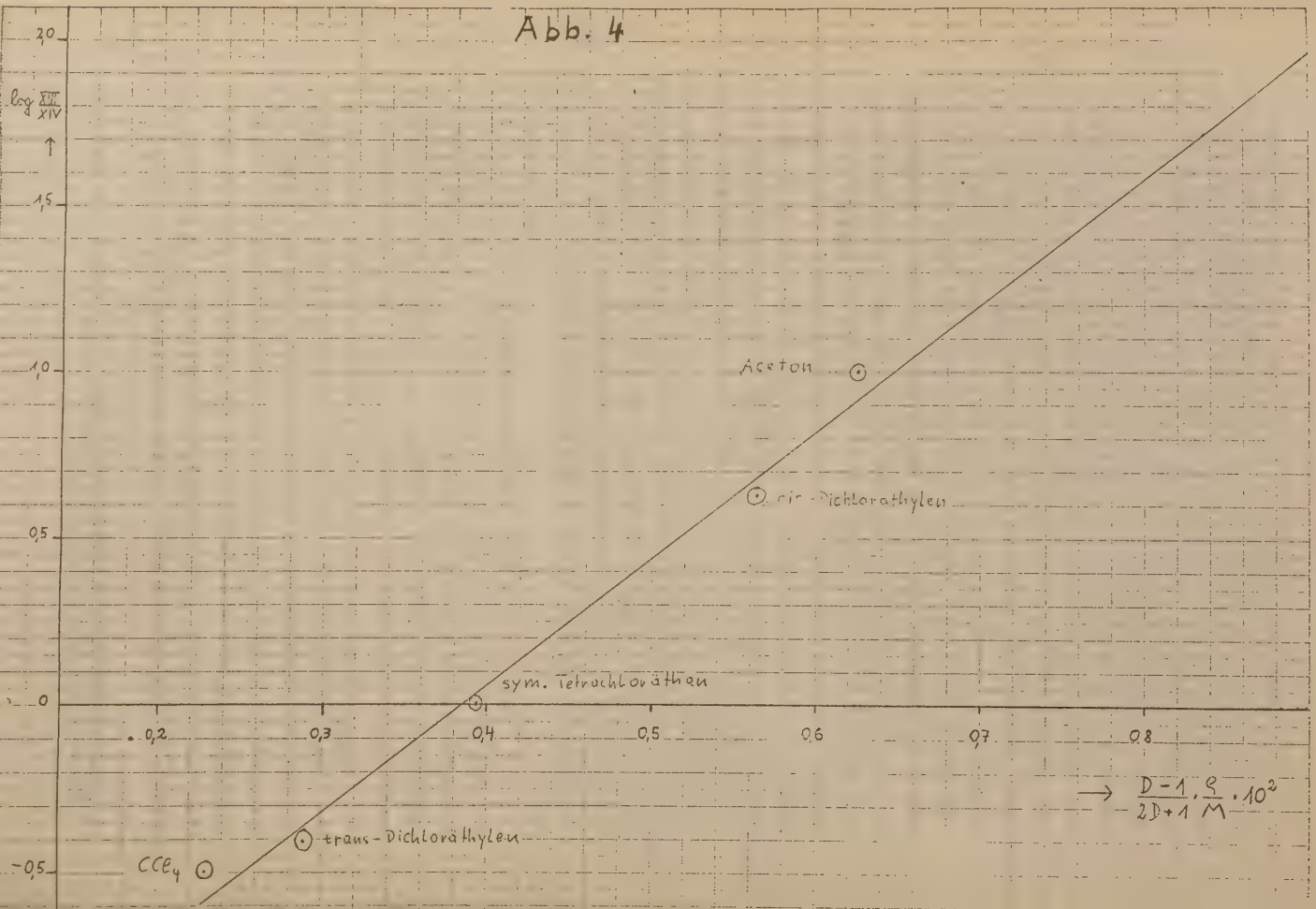
Wie aus Tabelle 10 zu ersehen ist, besteht ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Produktverhältnis XXVIII: XXIX und der Polarität des Lösungsmittels. Beim Wechsel vom polaren zum unpolaren Lösungsmittel wird der Wert für log (XXVIII/ XXIX) zunehmend negativer. Dieser Zusammenhang kann als ein elektrostatischer Effekt angesehen werden, wenn man annimmt, daß das permanente Dipolmoment des all-cis-Übergangszustandes größer als das des cis-trans-cis-Übergangszustandes ist. Diese Annahme wird verständlich, wenn man sich den Übergangszustand als ein bimolekulares Aggregat vorstellt, in dem sich cis-Dichloräthylen und MSA in annähernd parallelen Ebenen befinden. Der Dipol des cis-Dichloräthylens sollte mit seinem negativen Ende zwischen den beiden Chloratomen und seinem positiven Ende an der C=C-Bindung, der des MSA mit seinem negativen Ende beim Anhydridsauerstoff und seinem positiven Ende an der C=C-Bindung liegen. Diese Überlegungen gelten freilich nur für den Grundzustand der Komponenten. Für die angestellten Betrachtungen wird aber angenommen, daß das Dipolmoment des MSA sich im angeregten Zustand zwar möglicherweise in seiner Größe, nicht aber in seiner Richtung ändert. Im all-cis-Übergangszustand zeigen die Dipole der Komponenten in die annähernd gleiche Richtung. Folglich muß das Dipolmoment größer als das des cis-trans-cis-Übergangszustandes sein, wo die Dipole der einzelnen Komponenten entgegengesetzte Richtungen besitzen.

Nach der KIRKWOOD-ONSAGER-Beziehung (50 ,64 ,68 , 69) ist für den Logarithmus des Produktverhältnisses eine lineare Abhängigkeit von (D - 1)/(2 D + 1) (ϱ/M)+) zu erwarten, falls XXVIII und XXIX in Parallelreaktionen aus dem gleichen Ausgangsstoff gebildet werden. Die lineare Beziehung ist mit den Werten der Tabelle 10 gut erfüllt (s. Abb. 4). Die Tatsache, daß cis- und trans-Dichloräthylen auf dieser Geraden liegen, spricht dafür, daß bei der photosensibilisierten Reaktion von MSA mit trans-Dichloräthylen jeweils der gleiche Übergangszustand wie mit cis-Dichloräthylen durchlaufen wird. Der Lösungsmitteleffekt im System Benzophenon/MSA/cis-Dichloräthylen kann daher im überwiegenden Maße auf eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückgeführt

---

+) D = Dielektrizitätskonstante des Lgsm., ϱ = Dichte des Lsgm., M = Molekulargewicht des Lsgm.

Abb. 4


2,0
log XIII/XIV
1,5
1,0
0,5
0
-0,5
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
Aceton
cis-Dichloräthylen
sym. Tetrachloräthan
trans-Dichloräthylen
CCl4
→ D-1/2D+1 · ρ/M · 10²

werden.[+)]

Hinsichtlich der Lösungsmittelabhängigkeit des Produktverhältnisses scheint die unsensibilisierte Photocyclodimerisation des Cumarins der photosensibilisierten Cycloaddition von MSA an cis-Dichloräthylen analog zu verlaufen. G.O. SCHENCK, S. FARID und C.H. KRAUCH (88) fanden in polaren Lösungsmitteln bevorzugt die beiden cis-Dimeren, in weniger polaren Lösungsmitteln die trans-Dimeren. Der vorhandene Lösungsmitteleinfluß bei der unsensibilisierten Photocyclodimerisation des Acenaphthylens (27) ist bisher nicht näher untersucht worden.

[+)] Über eine Lösungsmittelabhängigkeit des exo/endo-Verhältnisses bei der thermischen DIELS-ALDER-Reaktion von Acrylsäure-, Methacrylsäure- und trans-Crotonsäuremethylester mit Cyclopentadien berichteten kürzlich J.A. BERSON u. Mitarb. (13).

C. Zusammenfassung der Ergebnisse

Bestrahlungen von MSA und einfachen Olefinen wie n-Hepten-(1), Tetramethyläthylen oder Cyclohexen in Gegenwart des Sensibilisators Benzophenon führen zu Copolymeren, für die aufgrund der chemischen Eigenschaften cyclische Strukturen mit alternierender Anordnung der MSA- und Olefingrundbausteine angenommen werden. Auch bei den photosensibilisierten Reaktionen des MSA mit Enolestern ist die Copolymerisation der dominierende Reaktionstyp. An zwei Beispielen (Cyclohexanonenolacetat, Vinylencarbonat) wird jedoch gezeigt, daß eine photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an Enolester grundsätzlich möglich ist.

Die bei photosensibilisierten Reaktionen von MSA und Olefinen wie z.B. Cyclohexen begünstigte Copolymerisation wird bei Bestrahlungen von MSA und halogenierten Olefinen (Halogen an der C=C-Doppelbindung) zugunsten der Vierringbildung vollständig unterdrückt. Die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an acht verschiedene Halogenolefine führt im präparativen Maßstab in Ausbeuten bis zu 95% zu bisher nicht bekannten Cyclobutanderivaten. Bei der Bestrahlung von MSA und Benzophenon in cis-Dichloräthylen werden zwei stereoisomere Cyclobutandervate mit jeweils cis-ständigen Chloratomen gebildet. Die gleichen Verbindungen entstehen auch bei der Bestrahlung von MSA und Benzophenon in trans-Dichloräthylen. Hier ist der Cycloaddition eine photosensibilisierte Isomerisierung des trans- zum cis-Dichloräthylen vorgeschaltet. Eine photosensibilisierte Cycloaddition des MSA an trans-Dichloräthylen findet nicht statt. Auch an Tri- und Tetrachloräthylen läßt sich MSA photosensibilisiert nicht addieren. Für das Ausbleiben der Cycloadditionen wird eine Desaktivierung des photochemisch angeregten Benzophenons durch Tri- und Tetrachloräthylen diskutiert.

Die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an Chlorolefine führt zu Cyclobutanderivaten, aus denen durch nachträgliche Eliminierung von Chlorwasserstoff substituierte Cyclobutene leicht

zugänglich sind. Als direkte Darstellung von Cyclobutenderivaten wird die photosensibilisierte Cycloaddition von MSA an Acetylenkohlenwasserstoffe wie Butin-(2) und n-Hexin-(1) sowie an die Acetate tertiärer Äthinylcarbinole beschrieben.

DMSA läßt sich im Gegensatz zu MSA photosensibilisiert an Olefine (2.4.4-Dimethyl-penten-(1), Tetramethyläthylen, Cyclohexen) und Enolacetate (Vinylacetat, Cyclopentanonenolacetat) unter Vierringbildung addieren. Ferner erfolgt photosensibilisierte C_4-Cycloaddition an trans-Dichloräthylen, Tri- und Tetrachloräthylen. Während bei Bestrahlungen von MSA und Benzophenon in 3-Chlor- und 3-Brom-propin-(1) keine Reaktion erfolgt, werden nach entsprechenden Bestrahlungen bei Verwendung von DMSA anstelle von MSA C_4-Cycloaddukte erhalten.

Die photosensibilisierten Cycloadditionen von MSA bzw. DMSA an halogenierte Olefine und Enolacetate verlaufen jeweils unter Retention der Konfiguration der Substituenten. Es wird daher angenommen, daß die photosensibilisierte Vierringbildung zwischen MSA bzw. DMSA und halogenierten Olefinen bzw. Enolacetaten in einem einstufigen Prozeß in einer Mehrzentrenreaktion erfolgt.

Bei der Bestrahlung von MSA in cis-Dichloräthylen in Gegenwart von Benzophenon wird ein Gemisch zweier stereoisomerer Cyclobutanderivate im Verhältnis 81 : 19 erhalten. Bei Verwendung von trans-Dichloräthylen anstelle von cis-Dichloräthylen entstehen unter sonst gleichen Bedingungen die beiden Isomeren im Verhältnis 28 : 72 . Das Produktverhältnis erweist sich als stark lösungsmittelabhängig. Der Lösungsmitteleinfluß im System MSA/Benzophenon/cis-Dichloräthylen wird auf einen elektrostatischen Effekt zurückgeführt.

D. Literaturverzeichnis

(1)	ALBISETTI, C.I., N.G. FISCHER, M.J. HOGSED u. R.M. JOYCE	J.Amer.chem.Soc.78,2637 (1956)
(2)	ALDER, K., H. SÖLL u. H. SÖLL	Liebigs Ann. Chem. 565, 73 (1949)
(3)	ALDER, K., M. SCHUMACHER, H. BÖHNE u. G. MÜLLER	Chem.Ber.87,447 (1954)
(4)	ANGUS, H.J.F. u. D. BRYCE-SMITH	Proc.chem.Soc.(London)1959,326
(5)	ANSPON, H.D.	U.S.Pat. 2.719.836 (1955)
(6)	ARNOLD, D.R., R.L. HINMAN u. A.H. GLICK	Tetrahedron Letters (London), 1964, 1425
(7)	ARNOLD, R.T. u. J.F.DOWDALL	J.Amer.chem.Soc. 70, 2590 (1948)
(8)	ATKINSON, J.G., D.E. AYER, G.BÜCHI u. E.W. ROBB	J.Amer.chem.Soc. 85, 2257 (1963)
(9)	BARLTROP, J.A. u. R.ROBSON	Tetrahedron Letters (London) 1963, 597
(10)	BARTLETT, P.D. u. L.J. ROSEN	J.Amer. chem. Soc. 64, 543 (1942)
(11)	BARTLETT, P.D. u. K. NOZAKI	J.Amer. chem. Soc. 68, 1495 (1946)
(12)	BARTLETT, P.D. u. K. NOZAKI	J.Amer. chem. Soc. 69, 2299 (1947)
(13)	BERSON, J.A., Z. HAMLET u. W.A. MUELLER	J.Amer. chem. Soc. 84, 297 (1962)
(14)	BLOMQUIST, A.T. u. I.KWIATEK	J.Amer. chem. Soc. 73, 2098 (1951)
(15)	BOHLMANN, F.	Angew. Chem. 69, 81 (1957)
(16)	BRANNOCK, K.C., D.BURPITT, V.W.GOODLETT u. J.G. THWEATT	J. org. Chemistry 29, 813 (1964)
(17)	BRAUDE, E.A. u. J.A. COLES	J. chem. Soc. (London) 1950, 2014
(18)	BRYCE-SMITH, D. u. B. VICKERY	Chem. and Ind. 1961, 429
(19)	BRYCE-SMITH, D. u. J.E. LODGE	J. chem. Soc. (London) 1963, 695
(20)	BUCHMAN, E.R., A.O. REIMS, T.SKEI u. M.J. SCHLATTER	J. Amer. chem. Soc. 64,2696 (1942)
(21)	BÜCHI, G., J.T. KOFRON, E. KOLLER u. D. ROSENTHAL	J. Amer. chem. Soc. 72,4681 (1950)
(22)	COPE, A.C. u. M. BURG	J. Amer. chem. Soc. 74,168 (1952)
(23)	CRIEGEE, R. u. K. NOLL	Liebigs Ann. Chem. 627, 1 (1959)
(24)	CRIEGEE, R. u. A. MOSCHEL	Chem. Ber. 92, 2181 (1959)

(25) CRIEGEE, R., U.ZIRNGIBL, H. FURRER, D. SEEBACH u. G. FREUND — Chem. Ber. 97, 2942 (1964)

(26) CRIPPS, H.N., J.K. WILLIAMS, V. TULLIO u. W.H. SHARKEY — J. Amer. chem. Soc. 81, 4904 (1959)

(27) DZIEWONSKI, K. u. C. PASCHALSKI — Chem. Ber. 46, 1986 (1913)

(28) FAWORSKY, A. u. Z. JOCITSCH — C. 777, (1899)

(29) FITT, P.S. u. L. N. OWEN — J. chem. Soc. (London) 1957, 2240

(30) FLEMING, J.W. J. HARLEY-MASON — Proc. chem. Soc. (London) 1961, 245

(31) GEORGIAN, V. u. L. GEORGIAN — Tetrahedron Letters 1963, 1219

(32) GIAMMARIA, J.J. — U.S. Pat. 2.698.316(1954)

(33) GIL-AV, E. u. J. SHABTAI — J. org. Chemistry 29, 257 (1964)

(34) GODDU, R.F. — Analytic. Chem. 29, 1790 (1957)

(35) GROB, C.A. — Bull. Soc. chim. France 1960, 1360

(36) GROB, C.A. u. F. OSTERMAYER — Helv.chim. Acta 45,1119 (1962)

(37) GROVENSTEIN, E. u. D. V. RAO — Tetrahedron Letters (London) Nr. 4, 148 (1961)

(38) HAGEMEYER, H.J. u. D. C. HULL — Ind. Eng. Chemistry 41,2990 (1949)

(39) HAMMOND, G.S., N. J. TURRO u. P.A. LEERMAKERS — J. physic. Chem. 66, 1144 (1962)

(40) HAMMOND, G.S. u. N.J. TURRO — Science 142, 1541 (1963)

(41) HAMMOND, G.S., N.J. TURRO u. R.S.H. LIU — J. org. Chemistry 28,3297 (1963)

(42) HAMMOND, G.S. et al. — J. Amer. chem. Soc. 86,3197 (1964)

(43) HAMMOND, G.S. — Privatmitteilung

(44) HARTMANN,I. — Dissertation, Univ. Göttingen 1964

(45) HENNION, G.F., R.B. DAVIS u. D.E. MALONEY — J. Amer. chem. Soc. 71,2813 (1949)

(46) HENRY, L. — Compt. rend. 144,552 (1907)

(47) HULSE, G. E. — U.S. Pat. 2.571.883 (1951)

(48) JOHNSON, J.H. — U.S. Pat. 2.857.365 (1958)

(49) KARPLUS, M. — J. chem. Phys. 30, 11 (1959)

(50) KIRKWOOD, J. G. — J. chem. Phys. 2, 351 (1934)

(51) KOLTZENBURG, G. — Dissertation, Univ. Göttingen (1955)

(52) LEONHARD, N. J. u. F. H. OWENS — J. Amer. chem. Soc. 80,6039 (1958)

(53) MARDER, H. L. u. C. SCHUERCH — J. Polymer. Science 44, 129 (1960)

(54)	MAYO, P. de	Advances in org. Chemistry (Interscience Publishers, Ing., New York, 1960) Vol. 2, S. 367
(55)	MAYO, P. de, H. TAKESHITA u. A.B.M.A. SATTAR	Proc. chem. Soc.(London) 1962,119
(56)	MAYO, P. de, R.W. YIP u. S.T. REID	Proc. chem. Soc.(London) 1963, 54
(57)	MAYO, P. de u. H. HIKINO	J. Amer. chem. Soc. 86,3582 (1964)
(58)	MUSTAFA, A.	Chem.Reviews 51,1 (1952)
(59)	MONTGOMERY, L.K., K. SCHUELLER u. P. D. BARTLETT	J. Amer. chem. Soc. 86,622 (1964)
(60)	NENITZESCU, C.D. et al.	Angew. Chem. 75, 88 (1963)
(61)	NENITZESCU, C.D. et al.	Chem. Ber. 97, 372 (1964)
(62)	NEWMAN, M.S. u. R.W. ADDOR	J.Amer.chem. Soc. 77, 3789 (1955)
(63)	NOYES, W.A. u. L.P. KYRIAKIDES	J.Amer.chem. Soc. 74, 168 (1952)
(64)	ONSAGER, L.	J.Amer.chem. Soc. 58, 1486 (1936)
(65)	PAPA, D., H.F. GINSBERG u. F.J. VILLANI	J.Amer.chem. Soc. 76, 4441 (1954)
(66)	PFUNDT, G.	Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1958
(67)	PITZER, K.S. u. J.L. HOLLENBERG	J.Amer.chem. Soc. 76, 1493 (1954)
(68)	POWLING, J. u. H.J. BERNSTEIN	J.Amer.chem. Soc. 73, 1815 (1951) 4353 (1951)
(69)	PULLIN, A.D.E.	Proc. Roy. Soc. (London) Ser.A 255,39 (1960)
(70)	McRAE, J.A., E.A. CHARLESWORTH u. D.S. ALEXANDER	Canad. J. Research 21b,1 (1943)
(71)	RAPPOLDT, M.P.	Dissertation, Univ. Leiden 1958
(72)	REPPE, W., K. KLAGER, T. TOEPEL u. O. SCHLICHTING	Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948)
(73)	REPPE, W.	Liebigs Ann. Chem. 596, 55 (1955)
(74)	ROBERTS, J.D. u. C.W. SAUER	J.Amer.chem.Soc. 71, 3925 (1949)
(75)	ROBERTS, J.D. u. C.M. SHARTS	Org.Reactions (Wiley, New York, 1962) Vol. 12, 2
(76)	ROBSON, R., P.W. GRUBB u. J.A. BARLTROP	J.chem.Soc. (London) 1964, 2153
(77)	SCHENCK, G.O.	Naturwiss. 35, 28 (1948) Z. Naturforschung 3b, 59 (1948)

(78)	SCHENCK, G.O.	Dechema Monogr. 24, 105 (1955)
(79)	SCHENCK, G.O., G. KOLTZENBURG u. H. GROSSMANN	Angew. Chem. 69, 117 (1957)
(80)	SCHENCK, G.O.	Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 997 (1960)
(81)	SCHENCK, G.O. u. R. STEINMETZ	Tetrahedron Letters Nr.21, 1 (1960)
(82)	SCHENCK, G.O.	Plenary Lecture, gehalten am 7.Juli 1961 anläßlich des Fifth International Symposium on Free Radicals, Uppsala, als Preprint erschienen in Uppsala am 6.Juli 1961. Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 120, 28 (1963)
(83)	SCHENCK, G.O. u. R. STEINMETZ	Bull.Soc.chim.Belges 71, 781 (1962)
(84)	SCHENCK, G.O., I. v. WILUCKI u. C.H. KRAUCH	Chem. Ber. 95, 1409 (1962)
(85)	SCHENCK, G.O., W. HARTMANN, S.P. MANNSFELD, W. METZNER u. C.H. KRAUCH	Chem. Ber. 95, 1642 (1962)
(86)	SCHENCK, G.O., W. HARTMANN u. R. STEINMETZ	Chem. Ber. 96, 498 (1963)
(87)	SCHENCK, G.O. u. R. WOLGAST	unveröffentlicht
(88)	SCHENCK, G.O., S. FARID u. C.H. KRAUCH	unveröffentlicht
(89)	SCHÖNBERG, A.	Präp. Org. Photochemie, Springer-Verlag, Berlin, 1958
(90)	SCHRÖTER, S.	Dissertation, Univ. Göttingen 1962
(91)	STAAB, H.A.	Einführung in die theor. org. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage, 1962, S. 569
(92)	STEINMETZ, R.	Dissertation, Univ. Göttingen 1961
(93)	TOWNE, R.S.	U.S. Pat. 2.744.098 (1956)
(94)	UNRUH, C.C. u. W. O. KENION	U.S. Pat. 2.452.165 (1948)
(95)	USHAKOV, S.N.	J. gen. Chemistry 21, 529 (1951)
(96)	VIEHE, H.G.	Chem. Ber. 93, 1697 (1960)
(97)	VOGEL, E.	Liebigs Ann. Chem. 615, 14 (1958)
(98)	VOGEL, I.	J.chem Soc. (London) 1927, 1985

E. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Hinweise

Die Bestrahlungen erfolgten unter Stickstoff in Apparaturen mit wassergekühltem Lampenschacht aus Solidex (78). Zur Durchmischung während der Bestrahlungen mit dem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W diente ein Magnetrührer.

IR-Spektren wurden mit dem BECKMAN-IR-4 in KBr (bei Festsubstanzen), in Tetrachlorkohlenstoff (bei Flüssigkeiten) sowie in Filmen zwischen NaCl-Platten (bei Flüssigkeiten) aufgenommen.

NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN-A-60-Gerät in Hexadeuteroaceton (Merck, Darmstadt) unter Verwendung von Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

Gaschromatographische Analysen wurden mit dem PERKIN-ELMER-Fraktometer Typ 116 durchgeführt.

Die Bestimmung der Dipolmomente erfolgte in abs. Benzol (n-Dibutyläther als Eichsubstanz) mit dem Dipolmeter DM 01.

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden auf einem KOFLER-Heiztischmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

E.A.1.1.2.0 Zur Isolierung von Benzophenon und unumgesetztem MSA

Nach Abtrennung der polymeren Reaktionsprodukte wurden die Atherauszüge vereinigt, der Äther abdestilliert und die Rückstände mit Petroläther ausgekocht. Hierbei blieben neben unumgesetztem MSA wenig schmierige Substanz ungelöst. MSA wurde zusammen mit den Verunreinigungen abgesaugt und aus Benzol oder Chloroform umkristallisiert, Schmp. 50-52°. Aus den Mutterlaugen resultierten dann lediglich noch schmierige Anteile, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Aus den Petrolätherauszügen ließ sich durch Einengen und Abkühlen im Kältebad kristallines Benzophenon vom Schmp. 46-48° zurückgewinnen. Die verbleibenden geringen Mengen gelbbrauner Harze wurden mit den nach der Abtrennung von MSA erhaltenen Schmieren vereinigt.

E.A.1.1.2.1 Bestrahlung von MSA in n-Hepten-(1)

10 g MSA und 4 g Benzophenon in 150 ccm peroxydfreiem n-Hepten-(1) (EASTMAN-KODAK) wurden 5 Stdn. bei 60° bestrahlt. Abfiltrieren des ausgefallenen Niederschlages ergab nach mehrmaligem Auswaschen mit trockenem Äther eine fast farblose Substanz. Zweimaliges Umfällen aus trockenem Aceton mit absolutem Äther lieferte 11.2 g farbloses Pulver. Erweichungsbereich: 146-152°.

$C_{11}H_{16}O_3$ (196.2) Ber. C 67.32 H 8.22

oder $(196.2)_x$ Gef. 66.90 8.47

Molgewicht: 942 = $(196.2)_{4.8}$ (nach RAST in Campher)

Aus den Ätherauszügen ließen sich wie unter E.A.1.1.2.0 angegeben 4.2 g unumgesetztes MSA und 3.6 g Benzophenon zurückgewinnen. Außerdem blieben 1.1 g gelbe Schmieren zurück.

E.A.1.1.2.2 Bestrahlung von MSA in Tetramethyläthylen

20 g MSA und 4 g Benzophenon in 150 ccm peroxydfreiem Tetramethyläthylen (46) wurden 5 Stdn. bei 60° bestrahlt. Nach Abdestillieren des Tetramethyläthylens resultierte ein teilweise fester Rückstand. Beim Digerieren mit Äther blieben 6.8 g fast farblose Substanz ungelöst. Mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Äther lieferte 5.2 g farbloses Pulver, Erweichungsbereich: 158-164°.

$C_{10}H_{14}O_3$ (182.2) Ber. C 65.92 H 7.74

oder $(182.2)_x$ Gef. 65.31 7.30

Molgewicht: 1130 = $(182.2)_{6.2}$ (nach RAST in Campher)

6.1 g MSA blieben unumgesetzt und ließen sich neben 2.7 g Benzophenon und 4.2 g braunen, zähen Schmieren wie unter E.A.1.1.2.0 isolieren.

Polycarbonsäure

Reines Reaktionsprodukt in heißer 2 n NaOH gelöst, filtriert und mit Äther ausgeschüttelt ergab beim Ansäuern mit konz.

Salzsäure einen amorphen, farblosen Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wurde. Mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Äther lieferte ein farbloses Pulver, Erweichungsbereich: 243-255°.

$C_{10}H_{16}O_4$ (200.2) Ber. C 59.98 H 8.05
oder $(200.2)_x$ Gef. 59.55 8.45

Polymethylester

Verestern der reinen Polycarbonsäure mit Diazomethan/Äther ergab ein farbloses, amorphes Pulver, Erweichungsbereich: 92-110°.

$C_{12}H_{20}O_4$ (228.3) Ber. C 63.13 H 8.83
oder $(228.3)_x$ Gef. 62.85 8.45

E.A.1.1.2.3 Bestrahlung von MSA in Cyclohexen

10 g MSA und 4 g Benzophenon in 150 ccm Cyclohexen (BASF, über Triphenylphosphin dest.) wurden 5 Stdn. bei 60° bestrahlt. Der nach Abdestillieren des Cyclohexens verbleibende Rückstand wurde in viel Äther suspendiert, 20 Min. auf dem Wasserbad ausgekocht und abgesaugt. 11.5 g farbloses, amorphes Pulver, Erweichungsbereich: 172-178°.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71
oder $(180.2)_x$ Gef. 66.02 6.46

Molgewicht: 919 = $(180.2)_{5.1}$ (nach RAST in Campher)

Aus den Ätherauszügen ließen sich wie unter E.A.1.1.2.0 angegeben 3.1 g MSA und 3.3 g Benzophenon zurückgewinnen. Daneben wurden 1.7 g gelbbraunes Harz erhalten.

Polycarbonsäure

Nach Auflösen von reinem Reaktionsprodukt in heißer 2 n NaOH, Ausäthern u. Ansäuern der alkalischen Lösung mit konz. HCl

wurde eine feste, amorphe Polycarbonsäure erhalten, Erweichungsbereich: 200-230°.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12

oder $(198.2)_x$ Gef. 60.01 6.94

Polymethylester

Durch Verestern der reinen Polycarbonsäure mit Methanol/Schwefelsäure dargestellt, Erweichungsbereich des farblosen Pulvers: 94-113°.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.69 H 8.02 OCH_3 27.30

oder $(226.3)_x$ Gef. 63.42 7.81 26.68

E.A.1.2.1.1 Bestrahlung von MSA und Cyclopentanonenolacetat in Aceton

10 g MSA, 40 g Cyclopentanonenolacetat (38) und 4 g Benzophenon in 110 ccm Aceton 46 Stdn. bei 20° bestrahlt, ergab nach Aufarbeitung wie unter E.A.1.1.2.3 angegeben 31.4 g einer hellgelben, amorphen Substanz. Nach Umfällen aus Aceton/Äther farbloses Pulver, das bei ca. 145° erweicht.

$C_{11}H_{12}O_5$ (224.2) Ber. C 58.93 H 5.40

oder $(224.2)_x$ Gef. 58.02 5.12

Molgewicht: 1188 = $(224.2)_{5.3}$ (nach RAST in Campher)

0.6 g MSA blieben unumgesetzt und ließen sich neben 2.6 g Benzophenon und 4.2 g zähem, dunkelbraunem Harz wie unter E.A.1.1.2.0 beschrieben zurückgewinnen.

E.A.1.2.1.2 Bestrahlung von MSA und Cycloheptanonenolacetat in Aceton

Eine Lösung von 10 g MSA, 70 g Cycloheptanonenolacetat (52)

und 4g Benzophenon in 70 ccm Aceton wurden 48 Stdn. bei 20° bestrahlt. Nach Abdestillieren des Acetons und des überschüssigen Enolacetates i. Vak. bei 15 mm verblieb ein gelbbrauner, öliger Rückstand, der mit 100 ccm abs. Äther digeriert wurde. Hierbei blieben 3.7 g hellgelbes, amorphes Pulver ungelöst. Mehrfaches Umfällen aus Aceton/Äther lieferte ein farbloses Produkt, Erweichungsbereich: 83-108°.

$C_{13}H_{16}O_5$ (252.3) Ber. C 61.88 H 6.39

oder $(252.3)_x$ Gef. 60.67 5.98

Molgewicht: 741 = $(252.3)_{2.9}$ (nach RAST in Campher)

6.9 g MSA und 2.9 g Benzophenon ließen sich wie unter E.A.1.1.2.0 beschrieben zurückgewinnen. Daneben verblieben noch 4.8 g gelbbraunes Harz.

E.A.1.2.1.3 Bestrahlung von MSA und Cyclooctanonenolacetat in Aceton

Nach 48-stdg. Bestrahlung von 10 g MSA, 90 g Cyclooctanonenolacetat (52) und 4 g Benzophenon in 70 ccm Aceton und Abdestillieren des Acetons und überschüssigen Enolacetates i. Vak. wurde der verbleibende zähe Rückstand mit 175 ccm abs. Äther digeriert, wobei 11 g eines amorphen Pulvers ungelöst blieben. Mehrmaliges Umfällen der Substanz aus Aceton/Äther lieferte ein farbloses Produkt, Erweichungsbereich: 135-155°.

$C_{14}H_{18}O_5$ (266.3) Ber. C 63.14 H 6.81

oder $(266.3)_x$ Gef. 62.10 6.01

Molgewicht: 897 = $(266.3)_{3.4}$ (nach RAST in Campher)

Die weitere Aufarbeitung (s. E.A.1.1.2.0) lieferte 4.3 g unumgesetztes MSA, 3.0 g Benzophenon und 4.1 g gelbbraunes Harz.

E.A.1.2.2 Bestrahlung von MSA und Isobutyraldehydenolacetat in Aceton

Nach 66-stdg. Bestrahlung bei 20° von 10 g MSA, 40 g Isobutyraldehydenolacetat (38) und 4 g Benzophenon in 100 ccm Aceton und Abziehen des Acetons und Enolacetates i. Vak. bei 15 mm resultierte ein zäher, gelbbrauner Rückstand. Beim Digerieren mit 150 ccm Äther blieben 13 g einer hellgelben, amorphen Substanz ungelöst. Mehrfaches Umfällen des Reaktionsproduktes aus Aceton/Äther ergab ein farbloses Pulver, Erweichungspunkt ca. 60°.

$C_{10}H_{12}O_5$ (212.2) Ber. C 56.60 H 5.70

oder $(212.2)_x$ Gef. 55.80 5.31

Molgewicht: 976 = $(212.2)_{4.6}$ (nach RAST in Campher)

2.9 g unumgesetztes MSA, 2.8 g Benzophenon und 3.6 g braune Schmieren ließen sich nach der unter E.A.1.1.2.0 angegebenen Vorschrift isolieren.

E.A.1.2.3.1 Bestrahlung von MSA und Cyclohexanonenolacetat in Aceton; Darst. von 1-Acetoxy-bicyclo[4.2.0]octan-dicarbonsäure-(7.8)-anhydrid (VI):

10 g MSA, 40 g Cyclohexanonenolacetat (38) und 4 g Benzophenon wurden in 110 ccm Aceton 42 Stdn. bei 20° bestrahlt. Die orangegelbe Reaktionslösung wurde eingedampft und der gelbbraune, ölige Rückstand mit 150 ccm Äther versetzt. Hierbei blieben 13.8 g (88% d. Th., bez. auf umges. MSA) schwach gelb gefärbte Kristalle vom Schmp. 138-144° zurück. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff oder Acetonitril lieferte farblose Prismen, Schmp. 148.5-150°, Sublp. 125°.

$C_{12}H_{14}O_5$ (238.2) Ber. C 60.50 H 5.92 CH_3CO 18.06

Gef. 60.40 5.78 18.40

Molgewicht: 250 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Charakteristische IR-Banden: 1750/cm (ges. Ester), 1800 und 1860/cm (ges. Anhydrid).

2.5 g unumgesetztes MSA und 3.6 g Benzophenon konnten wie unter E.A.1.1.2.0 angegeben zurückgewonnen werde. Außerdem verblieben noch 2.1 g gelbbraunes Harz.

Ein gleicher Ansatz, jedoch ohne Benzophenon, lieferte 0.8 g Addukt.

E.A.1.2.3.2 1-Acetoxy-bicyclo[4.2.0]octan-cis-dicarbonsäure-(7.8)

2 g VI mit 10 ccm Wasser aufgekocht ergaben beim Einengen und Abkühlen 1.8 g farblose Kristalle vom Schmp. 214-216°.

$C_{12}H_{16}O_6$ (256.3) Ber. C 56.24 H 6.23
Gef. 56.13 6.17

Charakteristische IR-Banden: 2500-3333/cm (ass. OH), 1715/cm (ges. COOH) und 1760/cm (ges. Ester)

E.A.1.2.3.3 Cyclohexan-2-on-bernsteinsäure (VIII) durch alkalische Verseifung von VI

Eine Lösung von 9 g VI in 200 ccm 5-proz. methanolischer KOH wurde 72 Stdn. bei 20° gerührt. Nach Abdestillieren des Methanols, Aufnehmen des Rückstandes in 50 ccm Wasser und Ansäuern mit konz. HCl unter Kühlung mit Eiswasser wurde mit Äther in einer Kutscher-Steudel-Apparatur 72 Stdn. extrahiert. Nach Eindampfen der vorher über $MgSO_4$ getrockneten Ätherphase verblieben 7.2 g (89% d. Th.) Kristalle, Schmp. 159-161° Lit. (70) : 156-157° (aus Essigester/n-Hexan).

$C_{10}H_{14}O_5$ (214.2) Ber. C 56.07 H 6.58 akt.H 0.94
Gef. 56.01 6.54 0.97

Molgewicht: 203 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Äquiv.-Gewicht: Ber. 107 Gef. 106.5 (titriert gegen Phenolphthalein)

E.A.1.2.3.4 Cyclohexan-2-on-bernsteinsäure durch saure Verseifung von VI

4 g VI wurden in 80 ccm 4 n HCl 90 Min. auf 80° erhitzt. Abfiltrieren von wenig Ungelöstem und Eindampfen des Filtrates i. Vak. bei 15 mm ergab einen festen Rückstand. Zur Entfernung von wenig anhaftendem Öl wurde mit 20 ccm Äther gewaschen. 3 g (83 % d. Th.) farblose Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester/n-Hexan bei 159-161° Lit. (70) : 156-157° schmolzen.

E.A.1.2.3.5 Cyclohexan-2-on-bernsteinsäureanhydrid (VIIIa)

2 g VIII wurden mit 50 ccm Acetylchlorid 30 Min. am Rückfluß erhitzt. Der nach Abdestillieren des Acetylchlorides verbleibende kristalline Rückstand wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. 1.3 g (71% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 113-116°.

$C_{10}H_{12}O_4$ (196.2) Ber. C 61.22 H 6.16
Gef. 61.24 5.81

Molgewicht: 178 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Charakteristische IR-Banden: 1855 und 1780/cm (ges. Anhydrid), 1695/cm (ges. 6-Ring-Keton).

E.A.1.2.3.6 Cyclohexan-2-on-bernsteinsäurediäthylester-2.4-dinitrophenylhydrazon

1.5 g VIII wurden mit einer Lösung von 2.5 g Dinitrophenylhydrazin in 10 ccm abs. Athanol in Gegenwart von 0.1 ccm konz. H_2SO_4 kurz aufgekocht und anschließend 3 Tage bei Raumtemperatur belassen, wobei sich 920 mg (29% d. Th., bez. auf Diäthylester von VIII) orangegelbe Kristalle abschieden, Schmp. 124-26° (aus Eisessig).

$C_{19}H_{26}N_4O_8$ (438.4) Ber. N 12.78
Gef. 12.84

Die Bedingungen zur Darstellung des 2.4-Dinitrophenylhydrazons sind gleichzeitig geeignete Veresterungsbedingungen, sodaß die Isolierung eines Diäthylesters anstatt der erwarteten Dicarbonsäure verständlich ist.

E.A.1.2.4.1 Cyclisches Carbonat des cis-3.4-Dihydroxy-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrides (XIV)

Eine Lösung von 10 g MSA, 40 g Vinylencarbonat (62) und 4 g Benzophenon in 100 ccm Aceton wurden 20 Stdn. bei 20° bestrahlt. Nach Eindampfen der Lösung verblieb ein brauner, teilweise kristalliner Rückstand. Beim Aufnehmen in 50 ccm abs. Äther schieden sich 2.9 g (67% d. Th., bez. auf umges. MSA) Kristalle vom Schmp. 221-228° ab. Umkristallisieren aus Acetonitril lieferte farblose Prismen, Schmp. 230-232° (Zers.).

$C_7H_4O_6$ (184.1) Ber. C 45.66 H 2.19
Gef. 45.95 2.43

Molgewicht: 206 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Charakteristische IR-Banden: 1785 und 1845/cm (ges. Anhydrid), 1825/cm (ges. cycl. Carbonat).

7.1 g unumgesetztes MSA und 3.6 g Benzophenon ließen sich wie unter E.A.1.1.2.0 angegeben zurückgewinnen.

Ein gleicher Ansatz wie oben, jedoch ohne Benzophenon, lieferte 0.95 g Addukt.

E.A.1.2.4.2 Cyclisches Carbonat der cis-3.4-Dihydroxy-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2) (XIVa)

1 g des Anhydrides XIV wurde mit 5 ccm Wasser hydrolysiert. Beim Abkühlen und Stehenlassen schieden sich derbe Prismen vom Schmp. 206-209° (Zers.) ab.

$C_7H_6O_7$	(202.1)	Ber.	C	41.59	H	2.99	
		Gef.		41.62		3.01	

E.A.1.2.4.3 Cyclisches Carbonat des cis-3.4-Dihydroxy-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylesters (XIVb)

6 g der Dicarbonsäure XIVa wurden in 100 ccm abs. Methanol unter Zusatz von 1 ccm konz. H_2SO_4 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Lösung mit methanolischer KOH neutralisiert und auf 30 ccm eingeengt. Bei Zugabe von 20 ccm Wasser fielen farblose Kristalle aus, die abgesaugt und aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert wurden. 5.2 g farblose Prismen, Schmp. 127-129°.

$C_9H_{10}O_7$	(230.2)	Ber.	C	46.96	H	4.38	OCH_3	26.97
		Gef.		46.87		4.20		27.25

Charakteristische IR-Banden: 1810 und 1835/cm (aufgesp. Bande von cyclischem Carbonat), 1715 und 1740/cm (aufgesp. Bande von ges. Ester).

E.A.1.3.1.1 1-Chlor-bicyclo[4.2.0]octan-cis-dicarbonsäure-(7.8) (XVa)

10 g MSA, 4 g Benzophenon und 40 g 1-Chlor-cyclohexen-(1) (17) in 100 ccm Aceton 48 Stdn. bei 20° bestrahlt, ergab nach Abziehen des Acetons und Chlorolefins einen braunen, öligen Rückstand. Aufnehmen in 50 ccm Äther und zweimaliges Ausschütteln mit je 50 ccm 2 n Sodalösung lieferte nach Ansäuern mit konz. HCl einen farblosen Niederschlag. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus Wasser wurden 7.9 g (82% d. Th., bez. auf umges. MSA) farblose Nadeln vom Schmp. 190-192° (im zugeschm. Rohr) erhalten. Die Säure sublimiert ab 160°.

$C_{10}H_{13}ClO_4$	(232.7)	Ber.	C	51.62	H	5.63	Cl	15.24
		Gef.		51.44		5.57		15.44

Molgewicht: 226 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Nach Abtrennen des Reaktionsproduktes wurde das Filtrat in einer Kutscher-Steudel-Apparatur mit Äther extrahiert. Eindampfen der getrockneten Ätherlösung ergab 7 g kristalline Maleinsäure (5.9 g MSA).

Aus der mit Sodalösung ausgeschüttelten Ätherphase konnten 2.6 g Benzophenon, Schmp. 44-48° (aus Petroläther) und 3.3 g zähe Schmiere isoliert werden.

Ein gleichartiger Belichtungsansatz wie oben, jedoch ohne Sensibilisator, lieferte 0.86 g Addukt.

E.A.1.3.1.2 1-Chlor-bicyclo [4.2.0] octan-dicarbonsäure-(7.8)-anhydrid (XV)

0.4 g XVa wurden mit 30 ccm Acetylchlorid 15 Min. am Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Acetylchlorides verblieb ein farbloses Öl, das beim Ankratzen kristallisierte. Farblose Plättchen, Schmp. 85-86° (aus Äther/Petroläther).

$C_{10}H_{11}ClO_3$ (214.6)	Ber.	C 55.96	H. 5.17	Cl 16.52
	Gef.	55.90	5.33	16.18

E.A.1.3.1.3 1-Chlor-bicyclo [4.2.0] octan-cis-dicarbonsäure-(7.8)-dimethylester (XVb)

Aus XVa mittels Diazomethan in quantitativer Ausbeute. Farblose Kristalle, Schmp. 84-85° (aus Äther/Petroläther).

$C_{12}H_{17}ClO_4$ (260.7)	Ber.	C 55.28	H 6.58	Cl 13.60	OCH_3 23.81
	Gef.	55.43	6.69	13.57	23.48

E.A.1.3.1.4 cis-Bicyclo [4.2.0] octan-trans-dicarbonsäure-(7.8)-dimethylester (XVII)

7.5 g XVb und 1.4 g NaOH (10% Überschuß der berechneten Menge) in 100 ccm Methanol gelöst, nahmen in Gegenwart

von Raney-Nickel bei Raumtemperatur und Normaldruck in 2.5 Stdn. die berechnete Menge H_2 auf. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Eindampfen wurde der Rückstand in Äther aufgenommen, vom Unlöslichen (NaCl) abfiltriert und nach Abziehen des Äthers i. Vak. destilliert. 3.96 g (61% d. Th.) farblose Flüssigkeit, Sdp.$_{0.1}$: 78-80°, n_D^{20} : 1.4755, d_4^{20} = 1.112 (Mikrobest.).

$C_{12}H_{18}O_4$	(226.3)	Ber.	C	63.69	H	8.02	OCH_3 27.30
		Gef.		63.40		7.89	26.55

Aus dem Destillationsrückstand (1.4 g) ließen sich 0.9 g XVIII isolieren, Schmp. 200-203° (aus Wasser).

E.A.1.3.1.5 cis-Bicyclo [4.2.0] octan-trans-dicarbonsäure-(7.8) (XVIII)

2.4 g XVII wurden mit 20 ccm 2 n NaOH 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Ansäuern mit konz. HCl ergab 2.1 g farblose Nadeln vom Schmp. 202-204° (aus Essigester/n-Hexan), Lit. (56) 199-200°.

$C_{10}H_{14}O_4$	(198.2)	Ber.	C	60.59	H	7.12
		Gef.		60.38		7.27

Verseifung unter milden Bedingungen (5-proz. methanolische KOH 100% Uberschuß, 72 Stdn., 20°) lieferte dieselbe Säure vom Schmp. 202-204°.

E.A.1.3.1.6 cis-Bicyclo [4.2.0] octan-exo-cis-dicarbonsäure-(7.8) (XIX)

0.8 g XVIII und 1 g wasserfreies Natriumacetat wurden mit 40 ccm Acetanhydrid 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Acetanhydrids i. Vak. bei 15 mm verblieb ein gelbbrauner Rückstand. Aufnehmen in 50 ccm Äther, Filtrieren vom ungelösten Natriumacetat und Eindampfen des Äthers ergab

ein gelbes Öl, das sich in 5 ccm Wasser vollkommen löste. Nach mehrmaligem Ausäthern der wässrigen Lösung, Abtrennen und Trocknen der Ätherphase über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Äthers wurden 580 mg (73% d. Th.) kristalline Säure erhalten, Schmp. 174-177° (aus Äther/Petroläther), Lit. (56) 174-176°. Die Säure sublimiert ab 145°.

$C_{10}H_{14}O_4$	(198.2)	Ber.	C	60.59	H	7.12
		Gef.		60.37		6.95

E.A.1.3.1.7 Laktoncarbonsäure XX aus XVa

Eine Lösung von 3.17 g XVa in 50 ccm 4 n NAOH wurde 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten mit konz. HCl angesäuert und fünfmal mit je 30 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Trocknen der Chloroformauszüge über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Choroforms lieferte einen festen Rückstand. Aus Chloroform oder Essigester/n-Hexan 1.55 g (58% d. Th.) farblose Blättchen, Schmp. 197°, Sublp. 150°.

$C_{10}H_{12}O_4$	(196.2)	Ber.	C	61.21	H	6.17	O 32.62	akt. H 0.51
		Gef.		60.84		6.42	32.40	0.51

Molgewicht: 204 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Charakteristische IR-Banden: 2500-3300/cm (ass. OH), 1765/cm (ges. γ-Lakton), 1720/cm (ges. COOH).

E.A.1.3.1.8 Methylester von XX

Aus XX mittels Diazomethan/Äther in quantitativer Ausbeute. Farbloses Öl, das sich i. Vak. bei 0.1 mm unzersetzt destillieren ließ und in der Vorlage beim längeren Stehen vollkommen durchkristallisierte. Farblose Prismen, Schmp. 62-63° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

$C_{11}H_{14}O_4$	(210.2)	Ber.	C	62.85	H	6.72	OCH_3	14.77
		Gef.		62.96		6.81		14.77

Charakteristische IR-Banden: 1730/cm (ges.Ester), 1765/cm (ges. γ-Lakton).

E.A.1.3.2.1 3-Chlor-3-methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XXI)

10 g MSA, 4 g Benzophenon und 15 g 2-Chlor-propen (Fluka) in 150 ccm Aceton wurden 65 Stdn. bei 8° bestrahlt. Nach Abdestillieren des Acetons und Chlorolefins verblieb ein gelbbrauner, öliger Rückstand. Aufnehmen in 40 ccm warmem Äther und Abfiltrieren von 1.2 g amorphem Pulver ergab nach Einengen und Abkühlen des Filtrates 5.2 g (72% d. Th., bez. auf umgesetztes MSA) Kristalle vom Schmp. 75-80°. Umkristallisieren aus Äther lieferte farblose Prismen, Schmp. 81.5-83°.

$C_7H_7ClO_3$ (174.6)	Ber.	C	48.15	H	4.04	Cl	20.31
	Gef.		48.08		4.22		20.27

Molgewicht: 170 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

5.15 g unumgesetztes MSA, 2.2 g Benzophenon und 3.1 g braune Schmieren wurden wie unter E.A.1.2.0 beschrieben isoliert.

Ohne Benzophenon entstanden unter sonst gleichen Bedingungen 0.85 g Addukt.

E.A.1.3.2.2 3-Chlor-3-methyl-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)

XXI ergab durch Auflösen in warmem Wasser in quantitativer Ausbeute farblose Kristalle vom Schmp. 156-159° (aus Äther/Petroläther), Sublp. 145°.

$C_7H_9ClO_4$ (192.6)	Ber.	C	43.65	H	4.71	Cl	18.41
	Gef.		43.93		4.56		18.70

E.A.1.3.2.3 3-Methyl-cyclobuten-(2)-dicarbonsäure-(1.2) (XXII)

Zu einer Lösung von 1.74 g XXI in 20 ccm 50-proz. wässrigem Äthanol wurde in 15 Min. eine Lösung von 2.8 g KOH in 25 ccm Äthanol unter Rühren zugetropft. 30-min. Kochen unter Rückfluß, Abdestillieren des Äthanols, Aufnehmen des Rückstandes

in 5 ccm Wasser, Ansäuern mit konz. HCl und mehrmaliges Ausäthern und Trocknen der Ätherauszüge ergab nach Abdampfen des Äthers 1 g (64% d. Th.) eines kristallinen Rückstandes. Farblose Nadeln aus Essigester/n-Hexan, Schmp. 189-191°, Lit. (26) 189-190.5°, Sublp. 145°.

$C_7H_8O_4$	(156.1)	Ber.	C 53.82	H	5.16
		Gef.	53.76		5.10

Molgewicht: 144 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

E.A.1.3.3.1 3-Chlor-3-t-butyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XXIII)

10 g MSA, 4 g Benzophenon und 40 g 3-Chlor-2.2-dimethyl-buten-(3) (10) in 130 ccm Aceton 48 Stdn. bei 10° bestrahlt, ergab nach Abziehen des Acetons und Chlorolefins einen orange gefärbten, öligen Rückstand. Beim Aufnehmen in 30 ccm kaltem abs. Äther schieden sich 9.6 g (94% d, Th., bez. auf umgesetztes MSA) gelbliche Kristalle vom Schmp. 85-89° ab. Aus Äther farblose Prismen, Schmp. 90-91°.

$C_{10}H_{13}ClO_3$	(216.7)	Ber.	C 55.43	H	6.05	Cl	16.37
		Gef.	55.74		6.28		16.69

Molgewicht: 209 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

5.4 g MSA blieben unumgesetzt und ließen sich neben 3.1 g Benzophenon nach E.A.1.2.0 zurückgewinnen. Außerdem wurden noch 2.9 g gelbbraunes Harz erhalten.

Ein gleicher Ansatz ohne Sensibilisator lieferte 0.6 g Addukt.

E.A.1.3.3.2 3-Chlor-3-t-butyl-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)

3 g XXIII wurden mit 20 ccm Wasser bei Siedehitze hydrolysiert. Beim Erkalten schieden sich farblose, derbe Kristalle ab. Filtrieren und Trocknen ergab 2.8 g (86% d. Th.) Säure, Schmp.

203-204°.

$C_{10}H_{15}ClO_4$ (234.7)	Ber.	C	51.19	H	6.44	Cl	15.11
	Gef.		51.41		6.40		15.34

E.A.1.3.3.3 3-Chlor-3-t-butyl-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester

Aus der reinen Säure mittels äther. Diazomethanlösung in quantitativer Ausbeute, $Sdp._{0.1}$: 83-84°, n_D^{20} : 1.4748, d_4^{20} : 1.164 (Mikrobest.).

$C_{12}H_{19}ClO_4$ (262.7)	Ber.	C	54.86	H	7.29	Cl	13.49	OCH_3	23.63
	Gef.		55.16		7.09		13.72		23.27

E.A.1.3.3.4 Alkalische HCl-Abspaltung aus XXIII

3 g XXIII wurden mit einer Lösung von 4 g KOH in 75 ccm 50-proz. Äthanol 30 Min. am Rückfluß erhitzt. Abziehen des Äthanols und Aufnehmen des Rückstandes in 50 ccm Wasser lieferte nach Ansäuern mit konz. HCl ein gelbliches Öl, das in Äther aufgenommen wurde. Trocknen der Ätherphase über Na_2SO_4, Einengen und Zugabe von Petroläther ergab ein farbloses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2)	Ber.	C	60.60	H	7.12
	Gef.		60.39		7.01

E.A.1.3.4.1 3-Chlor-4.4-dimethyl-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)

10 g MSA und 4 g Benzophenon in 150 ccm 1-Chlor-2-methyl-propen-(1) (Chem. Werke Hüls) 26 Stdn. bei 20° bestrahlt, ergab nach Abziehen des Chlorolefins einen öligen, braunen Rückstand. Aufnehmen in 75 ccm Äther, dreimaliges Extrahieren mit je 30 ccm 2 n Sodalösung und Ansäuern der Sodaauszüge mit konz. HCl lieferte gelbliche Kristalle, die abge-

saugt und aus Wasser/Aktivkohle umkristallisiert wurden. 3 g (68% d. Th., bez. auf umgesetztes MSA) farblose Blättchen, Schmp. 212°, Sublp. 180°.

$C_8H_{11}ClO_4$ (206.6)	Ber.	C	46.49	H	5.36	Cl	17.16
	Gef.		46.69		5.53		16.56

Molgewicht: 192 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

7.9 g MSA blieben unumgesetzt und ließen sich neben 2.7 g Benzophenon und 3.7 g braunem Harz wie unter E.A.1.3.1.1 beschrieben zurückgewinnen.

Ein Ansatz unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne Benzophenon, lieferte 140 mg Addukt.

E.A.1.3.4.2 3-Chlor-4.4-dimethyl-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester

Aus der reinen Säure mittels Diazomethan/Äther in quantitativer Ausbeute. Derbe Kristalle vom Schmp. 49-50.5° (aus Äther/Petroläther).

$C_{10}H_{15}ClO_4$ (234.7)	Ber.	C	51.17	H	6.44	Cl	15.11	OCH_3	26.44
	Gef.		51.20		6.63		15.00		25.85

E.A.1.3.4.3 3-Chlor-4.4-dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XXIV)

1 g der reinen Säure (s. E.A.1.3.4.1) wurde mit 50 ccm Acetylchlorid 15 Min. auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Eindampfen der Lösung verblieb ein farbloses Öl, das beim Abkühlen erstarrte. Umkristallisieren aus Äther/Petroläther lieferte 840 mg farblose Blättchen, Schmp. 84-85°.

$C_8H_9ClO_3$ (188.6)	Ber.	C	50.95	H	4.81	Cl	18.80
	Gef.		50.87		4.92		18.92

E.A.1.3.4.4 Versuch zur HCl-Abspaltung aus XXIV

Zu einer Lösung von 1.3 g XXIV in 10 ccm Äthanol wurde in 20 Min. eine Lösung von 5 g KOH in 50 ccm Äthanol unter Rühren zugetropft und 30 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Äthanols, Aufnehmen in 20 ccm Wasser und Ansäuern mit konz. HCl fielen Kristalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. 1.1 g farblose Prismen, Schmp. 205-208° (aus Wasser). Nach Mischschmp. und IR-Spektrum handelt es sich um unverändertes Ausgangsmaterial.

E.A.1.3.4.5 Umsetzung von XXIV mit 10-proz. wässriger KOH

6 g XXIV wurden in 80 ccm 10-proz. KOH 90 Min. unter Rückfluß gekocht, Anschließend wurde die erkaltete Lösung ausgeäthert, mit konz. HCl angesäuert und 72 Stdn. in einer Kutscher-Steudel-Apparatur mit Äther extrahiert. Während der Extraktion kristallisierten aus der Ätherlösung 1.3 g farblose Kristalle aus. Diese wurden abgesaugt und das Filtrat über $MgSO_4$ getrocknet. Eindampfen des Äthers ergab neben wenig gelbem Öl weitere 2.6g Kristalle vom Schmp. 158-170°. Die beiden kristallinen Fraktionen wurden vereinigt und aus Acetonitril umkristallisiert. 3.6 g (66% d. Th.) farblose Prismen, Schmp. 168.5-171°.

$C_8H_{12}O_5$ (188.2) Ber. C 51.06 H 6.43
Gef. 51.25 6.45

Molgewicht: 200 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Charakteristische IR-Banden: 3390/cm (freies OH), 2980/cm (ass. OH), 1740/cm (ges. COOH).

E.A.1.3.5.1 3-Chlor-3-chlormethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XXV)

10 g MSA, 4 g Benzophenon und 50 g 2.3-Dichlor-propen-(1) (Fluka) in 120 ccm Aceton wurden 65 Stdn. bei 10° bestrahlt.

Nach Eindampfen der Lösung verblieb ein orangegelber Rückstand, der in 50 ccm abs. Äther aufgenommen wurde. Aus der Atherlösung schieden sich beim Einengen und Abkühlen 6.5 g (71% d. Th., bez. auf umgesetztes MSA) Kristalle vom Schmp. 108-117° ab. Umkristallisieren aus Essigester/Cyclohexan lieferte farblose Prismen, Schmp. 117-118°, Sublp. 105°.

$C_7H_6Cl_2O_3$ (209.0)	Ber.	C	40.22	H	2.89	Cl	33.93
	Gef.		40.08		2.91		33.54

Molgewicht: 201 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

5.7 g MSA, 2.7 g Benzophenon und 4.2 g braune Schmiere ließen sich wie unter E.A.1.1.2.0 beschrieben isolieren.

Aus einem Ansatz wie oben, jedoch ohne Benzophenon, wurden unter den gleichen Bedingungen 0.52 g Addukt erhalten.

E.A.1.3.5.2 3-Chlor-3-chlormethyl-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)

In 95-proz. Ausbeute aus XXV durch wässrige Hydrolyse. Farblose Prismen vom Schmp. 187-189° (aus Wasser), Sublp. 165°.

$C_7H_8Cl_2O_4$ (227.0)	Ber.	C	37.03	H	3.55	Cl	31.24
	Gef.		36.84		3.49		31.30

E.A.1.3.5.3 3-Chlor-3-chlormethyl-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester

Aus der reinen Säure durch Veresterung mit äther. Diazomethanlösung. Farblose, derbe Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 70-71°.

$C_9H_{12}Cl_2O_4$ (255.1)	Ber.	C	42.37	H	4.74	Cl 27.80	OCH_3 24.33
	Gef.		42.46		4.50	27.57	24.64

E.A.1.3.6.1 3.3-Dichlor-4.4-dimethyl-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)

10 g MSA, 4 g Benzophenon und 40 g 1.1-Dichlor-2-methyl-propen-(1) (28) in 130 ccm Aceton wurden 43 Stdn. bei 20° bestrahlt. Die Aufarbeitung wie oben lieferte 8.7 g (78% d. Th., bez. auf umgesetztes MSA) farblose Kristalle, Schmp. 192-194° (aus Äther/Petroläther).

$C_8H_{10}Cl_2O_4$ (241.1)	Ber.	C	39.85	H	4.18	Cl	29.41
	Gef.		40.12		4.11		29.60

Molgewicht: 240 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

5.4 g unumgesetztes MSA, 3.1 g Benzophenon und 2.4 g braune Schmieren ließen sich wie unter E.A.1.3.1.1 beschrieben isolieren.

Aus einem Versuch unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne Benzophenon, entstanden 0.6 g Addukt.

E.A.1.3.6.2 3.3-Dichlor-4.4-dimethyl-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester

Aus der reinen Säure mittels Diazomethan/Äther in quantitativer Ausbeute, $Sdp._{0.1}$: 107°, n_D^{20} : 1.4811.

$C_{10}H_{14}Cl_2O_4$ (269.1)	Ber.	C	44.63	H	5.25	Cl	26.35	OCH_3	23.78
	Gef.		44.75		5.19		26.24		22.86

E.A.1.3.6.3 3.3-Dichlor-4.4-dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XXVI)

Aus der reinen Säure durch 30-min. Kochen mit Acetylchlorid in quantitativer Ausbeute. Schmp. 135-136° (aus Äther/Petroläther).

$C_8H_8Cl_2O_3$ (223.1)	Ber.	C	43.07	H	3.62	Cl	31.79
	Gef.		43.27		3.86		31.80

E.A.1.3.6.4 3-Chlor-4.4-dimethyl-cyclobuten-(2)-dicarbonsäure-(1.2) (XXVII)

13.6 g XXVI in 50 ccm Äthanol wurden in 30 Min. zu einer Lösung von 16 g KOH in 200 ccm 50-proz. wässrigem Äthanol zugetropft, 30 Min. unter Rückfluß gekocht, auf ein Drittel des Volumens eingeengt und mit konz. HCl angesäuert. Absaugen, Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle und Trocknen ergab 9.9 g (86% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 200-202°, Sublp. 170°.

$C_8H_9ClO_4$ (204.6)	Ber.	C	46.96	H	4.44	Cl	17.33
	Gef.		47.02		4.47		17.28

Molgewicht: 176 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Charakteristische IR-Banden: 3400-2700/cm (ass. OH), 1715/cm (ges. COOH), 1695/cm (C=C-konj.COOH), 1660/cm (CO-konj. C=C)

E.A.1.3.6.5 3-Chlor-4.4-dimethyl-cyclobuten-(2)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XXVIIa)

Aus XXVII mittels Diazomethan/Äther in quantitativer Ausbeute, $Sdp._{0.1}$: 105-106°, n_D^{20}:1.4758.

$C_{10}H_{13}ClO_4$ (232.7)	Ber.	C	51.62	H	5.63	Cl	15.24	OCH_3	26.67
	Gef.		51.47		5.69		15.12		26.05

E.A.1.3.7.1 Bestrahlung von MSA in cis-Dichloräthylen

10 g MSA und 4 g Benzophenon in 200 ccm cis-Dichloräthylen (Aldrich Chemicals Co.) wurden bei 10° durch eine Filterlösung nach M.P. RAPPOLDT (71), (spektrale Grenze: $\lambda > 334$ nm = 29.9 x 10^3 cm^{-1}), bestrahlt. Nach 24 Stdn. waren aus der Lösung 7.1 g (71% d. Th., bez. auf umgesetztes MSA) stereoisomere Addukte auskristallisiert. Nach Absaugen und Trocknen der Kristalle wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril 5.4 g XXVIII vom Schmp. 226° erhalten. Die Substanz sublimiert ab 120°.

$C_6H_4Cl_2O_3$	(195.0)	Ber.	C	36.95	H	2.07	Cl 36.37
		Gef.		36.88		2.07	36.41

Molgewicht: 191 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Aus den Mutterlaugen ließen sich 1.1 g XXIX sowie 0.55 g einer 1:1-Mischung (nach Auswertung des IR-Spektrums) von XXVIII und XXIX isolieren.

4.9 g MSA und 2.5 g Benzophenon sowie 2.8 g braunes Harz wurden wie unter E.A.1.1.2.0 beschrieben isoliert. Im abdestillierten cis-Dichloräthylen ließ sich gaschromatographisch 1% trans-Dichloräthylen nachweisen.

Ohne Benzophenon wurden unter sonst gleichen Bedingungen keine Addukte erhalten.

Zum Strukturbeweis wurden XXVIII und XXIX durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von NaOH in cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) übergeführt (vgl. Versuch E.A.1.3.9.4).

E.A.1.3.7.2 all-cis-3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) XXVIIIa

Aus XXVIII durch Erhitzen in Wasser, Schmp. 168-169° (aus Äther/Petroläther), Sublp. 140°.

$C_6H_6Cl_2O_4$	(213.0)	Ber.	C	33.83	H	2.84	Cl 33.29
		Gef.		34.07		2.99	32.99

E.A.1.3.7.3 all-cis-3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XXVIIIb)

Aus XXVIIIa durch Veresterung mit äther. Diazomethanlösung in quantitativer Ausbeute, Schmp. 86-88° (aus Ather/ Petroläther oder Methanol). Dipolmoment: 4.1 D .

$C_8H_{10}Cl_2O_4$	(241.1)	Ber.	C 39.85	H 4.18	Cl 29.41	OCH_3	25.74
		Gef.	39.82	3.97	29.35		25.58

E.A.1.3.7.4 Bestrahlung von MSA in trans-Dichloräthylen

Ein gleicher Ansatz wie im vorhergehenden Beispiel in 200 ccm trans-Dichloräthylen (Aldrich Chemicals Co.) wurde 24 Stdn. bei 10° durch eine Filterlösung (spektrale Grenze: $\lambda >$ 334 nm = 29.9 x 10^3 cm^{-1}) (71) bestrahlt. Absaugen und Trocknen des während der Bestrahlung entstandenen Niederschlages ergab 3.75 g (65% d. Th., bez. auf umgesetztes MSA) Kristalle vom Schmp. 158-172°. Durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril wurden 2.15 g XXIX vom Schmp. 181-182°, Lit. (31) : 182-183.4° erhalten. XXIX sublimiert ab 145°.

$C_6H_4Cl_2O_3$	(195.0)	Ber.	C 36.95	H 2.07	Cl 36.37
		Gef.	36.99	2.11	36.18

Molgewicht: 188 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Aus den Mutterlaugen ließen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril 0.8 g reines XXVIII sowie 0.73 g einer 2:1-Mischung von XXIX und XXVIII isolieren.

7.1 g MSA blieben unumgesetzt. Daneben ließen sich 2.8 g Benzophenon und 3.3 g gelbbraune Schmiere nach E.A.1.1.2.0 gewinnen. Das abdestillierte trans-Dichloräthylen enthielt 5% cis-Dichloräthylen.

Ohne Sensibilisator wurden keine Addukte erhalten.

E.A.1.3.7.5 cis-trans-cis-3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (XXIXa)

Durch Hydrolyse von XXIX in 92-proz. Ausbeute. Farblose Nadeln aus Äther/Petroläther, Schmp. 179.5-182°, Sublp. 150°.

$C_6H_6Cl_2O_4$ (213.0) Ber. C 33.83 H 2.84 Cl 33.29
Gef. 34.15 2.86 33.10

Der Mischschmp. mit einem durch $KMnO_4$-Oxydation von Cyclooctatetraendichlorid erhaltenen Präparat war ohne Depression. Die IR-Spektren zeigten völlige Übereinstimmung.

E.A.1.3.7.6 cis-trans-cis-3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XXIXb)

Aus XXIXa durch Veresterung mit äther. Diazomethanlösung, farblose Flüssigkeit, $Sdp._{0.05}$: 94-97°, n_D^{20} : 1.4808, d_4^{20} : 1.353 (Mikrobest.). Dipolmoment: 3.3 D.

$C_8H_{10}Cl_2O_4$ (241.1) Ber. C 39.85 H 4.18 Cl 29.41 OCH_3 25.74
Gef. 39.99 4.10 29.46 25.49

E.A.1.3.7.7 trans-3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XXXI)

Nach Vorschrift von A.C. COPE und M. BURG (22) wurden 20 g Cyclooctatetraendichlorid (72) ($Sdp._{0.5}$: 62-64°) mit 166 g $KMnO_4$ in Aceton/Wasser oxydiert. Die Aufarbeitung lieferte ein hellgelbes Öl, das beim Digerieren mit Petroläther vollkommen kristallisierte. 5.4 g farblose Prismen (22% d. Th.), Schmp. 128- 169°.

Das Säurengemisch wurde ohne weitere Reinigung mit 75 ccm Acetylchlorid 45 Min. am Rückfluß gekocht. Abdestillieren des Acetylchlorids ergab einen kristallinen Rückstand, aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril 2.3 g (47% d. Th.) reines XXXI vom Schmp. 131-132.5° erhalten wurden.

$C_6H_4Cl_2O_3$ (195.0)	Ber.	C	36.95	H	2.07	Cl	36.37
	Gef.		36.93		2.20		36.16

Aus den Mutterlaugen konnten 0.8 g (16% d. Th.) des isomeren Anhydrides XXIX vom Schmp. 181-182° (aus Acetonitril) gewonnen werden.

E.A.1.3.7.8 trans-3.4-Dichlor-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2) (XXXIa)

Aus reinem XXXI durch wässrige Hydrolyse. Feine Nadeln, Schmp. 176-178° (aus Äther/Petroläther).

$C_6H_6Cl_2O_4$ (213.0)	Ber.	C	33.83	H	2.84	Cl	33.29
	Gef.		33.76		2.78		33.41

E.A.1.3.7.9 trans-3.4-Dichlor-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XXXIb)

Aus XXXIa mittels äther. Diazomethanlösung. Sdp.$_{0.1}$: 74-77°, n_D^{20} : 1.4761, d_4^{20} : 1.336 (Mikrobest.)

$C_8H_{10}Cl_2O_4$ (241.1)	Ber.	C	39.85	H	4.18	Cl	29.41	OCH_3	25.74
	Gef.		40.09		4.29		29.23		25.33

E.A.1.3.8.1 Bestrahlung von MSA in Trichloräthylen

8 g MSA und 4 g Benzophenon in 150 ccm Trichloräthylen (Merck, Darmstadt) wurden 48 Stdn. bei 20° bestrahlt. Eindampfen der Lösung ergab einen dunkelbraunen, öligen Rückstand, aus dem sich 9.4 g MSA und 3.8 g Benzophenon isolieren ließen. Außerdem verblieben noch 1.1 g braunes Harz, aus dem ein monomeres kristallines Produkt nicht erhalten werden konnte.

E.A.1.3.8.2 Bestrahlung von MSA und Tetrachloräthylen in Aceton

Ein gleicher Ansatz wie im vorstehenden Beispiel in 150 ccm Tetrachloräthylen (Merck, Darmstadt) und 30 ccm Aceton (zur Lösungsvermittlung) wurde 48 Stdn. bestrahlt. Die Aufarbeitung lieferte lediglich unumgesetzte Ausgangsmaterialien.

E.A.1.3.9.1 all-cis-3.4-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XXXII)

Eine Lösung von 10 g MSA und 4 g Benzophenon in 180 ccm 1.2-Dibromäthylen (Eastman-Kodak, cis/trans-Isomerenverhältnis: 60:40) wurden20 Stdn. bei 20° bestrahlt. Der ausgefallene Niederschlag, 1.2 g (32% d. Th., bez. auf umgesetztes MSA) leicht verunreinigte Kristalle, ergab nach Umkristallisieren aus Acetonitril farblose Prismen vom Schmp. 250-252°, Sublp. 190°.

$C_6H_4Br_2O_3$ (283.9)	Ber.	C	25.38	H	1.41	Br	56.30
	Gef.		25.07		1.68		56.35

Molgewicht: 272 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

8.7 g unumgesetztes MSA und 2.9 g Benzophenon sowie 6.8 g brauner Teer ließen sich wie unter E.A.1.1.2.0 beschrieben isolieren.

Unter den gleichen Bedingungen, jedoch ohne Benzophenon, bildeten sich 0.04 g Addukt.

E.A.1.3.9.2 all-cis-3.4-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (XXXIIa)

0.8 g XXXII wurden mit 20 ccm Wasser unter Zusatz von Aktivkohle kurz aufgekocht und heiß filtriert. Nadh Eindampfen des Filtrates verblieb ein farbloser Rückstand, der, aus Äther umkristallisiert, bei 173-175° (im zugeschm. Röhrchen) unter

Zersetzung schmolz.

$C_6H_6Br_2O_4$ (301.9) Ber. C 23.88 H 2.02 Br 52.94
Gef. 24.17 2.52 54.11

E.A.1.3.9.3 all-cis-3.4-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester

Aus XXXIIa mittels Diazomethan/Äther in quantitativer Ausbeute, Schmp. 108° (aus Äther).

$C_8H_{10}Br_2O_4$ (329.9) Ber. C 29.13 H 3.05 Br 48.44 OCH_3 18.87
Gef. 29.13 3.24 48.16 18.65

E.A.1.3.9.4 Hydrierung von XXXII zur cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (XXX)

0.9 g XXXII in 20 ccm 15-proz. wässriger NaOH und 20 ccm Methanol nahmen in Gegenwart von zwei Spatelspitzen Raney-Nickel in 14 Stdn. bei Normaldruck und Raumtemperatur 2 Mole H_2 auf. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Ausäthern des Filtrates wurde mit konz. HCl angesäuert. Zehnmaliges Extrahieren mit je 20 ccm Äther, Trocknen der vereinigten Ätherauszüge über $MgSO_4$ und Abdampfen des Äthers lieferte ein gelbes Öl. Nach Aufnehmen in wenig Äther und Zugabe von Petroläther (40-60°) schieden sich 34 mg (7% d. Th.) Kristalle ab. Umkristallisieren aus Äther/Petroläther ergab farblose Prismen, Schmp. 138.5-140.5° Lit. (20) 139.5-140°.

E.A.1.4.1.1 3.4-Dimethyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XXXIII)

40 g MSA und 10 g Benzophenon in 150 ccm Butin-(2) (Chem. werke Hüls) und 100 ccm Aceton wurden 44 Stdn. bei 20° bestrahlt. Die Lösung färbte sich während der Bestrahlung rasch gelb. Nach Eindampfen verblieb ein zähflüssiger, brauner Rückstand, der zur Entfernung von Benzophenon zweimal mit je 100 ccm

Petroläther ausgekocht und dann in 200 ccm abs. Äther aufgenommen wurde. Hierbei blieben 2.8 g eines flockigen, braunen Niederschlages ungelöst, der auf dem Filter sofort zu einer dunklen, zähen Masse zerfloß. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Einengen und Abkühlen 18.8 g (86% d. Th., bez. auf umgesetztes MSA) farblose Kristalle vom Schmp. 79°.

$C_8H_8O_3$ (152.1)	Ber.	C	63.16	H	5.30
	Gef.		63.09		5.41

Molgewicht: 153 (kryosk. in Benzol)

Charakteristische IR-Banden: 1785 und 1860/cm (ges. Anhydrid), 1690/cm (C=C).

25.9 g unumgesetztes MSA (aus der Ätherlösung) und 9.1 g Benzophenon (aus den Petrolätherauszügen) konnten zurückgewonnen werden. Daneben verblieben noch 6.2 g dunkelbraune Schmiere.

E.A.1.4.1.2 3.4-Dimethyl-cyclobuten-(3)-cis-dicarbonsäure-(1.2) (XXXIIIa)

Durch Erwärmen von XXXIII mit wenig Wasser und Eindunsten der Lösung wurden farblose Nadeln vom Schmp. 139-142° (aus Äther/Petroläther) erhalten.

$C_8H_{10}O_4$ (170.1)	Ber.	C	56.48	H	5.90
	Gef.		56.53		5.89

E.A.1.4.1.3 3.4-Dimethyl-cyclobuten-(3)-cis-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XXXIIIb)

6-stdg. Kochen von 15 g XXXIIIa in 300 ccm Methanol in Gegenwart von 0.3 ccm konz. H_2SO_4 ergab in 83-proz. Ausbeute eine farblose Flüssigkeit. Sdp.$_{0.1}$: 65-66°, n_D^{20} : 1.4598.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2)	Ber.	C	60.60	H	7.12	OCH_3	31.32
	Gef.		60.50		7.15		31.50

E.A.1.4.1.4 all-cis-3.4-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (XXXIV)

8.5 g XXXIIIa wurden in Gegenwart von PtO_2 in 100 ccm Dioxan bei Normaldruck und Raumtemperatur hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge H_2 (in 6.5 Stdn.) und Abziehen des Dioxans verblieben 8.5 g (98% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 150-151° (aus Wasser).

$C_8H_{12}O_4$ (172.2)	Ber.	C	55.80	H	7.02
	Gef.		55.70		7.01

E.A.1.4.1.5 all-cis-3.4-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XXXIVa)

XXXIV 1 Std. mit überschüssigem Acetylchlorid unter Rückfluß erhitzt, ergab nach Eindampfen der Lösung feine, farblose Nadeln vom Schmp. 80-81° (aus Äther/Petroläther).

$C_8H_{10}O_3$ (154.2)	Ber.	C	62.31	H	6.54
	Gef.		62.06		6.55

E.A.1.4.1.6 all-cis-3.4-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XXXIVb)

Aus XXXIV mittels Diazomethan/Äther in quantitativer Ausbeute, $Sdp._{14}$: 126°, n_D^{20} : 1.4528.

$C_{10}H_{16}O_4$ (200.2)	Ber.	C	59.99	H	8.06	OCH_3	31.00
	Gef.		60.29		7.50		32.09

E.A.1.4.1.7 cis-3.4-Dimethyl-cyclobutan-trans-dicarbonsäure-(1.2) (XXXVb)

5 g XXXIVb wurden in einer Lösung von 25 g Na in 400 ccm Methanol 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach vorsichtigem Hinzufügen von 150 ccm Wasser, weiterem 1-stdg. Kochen

und Ansäuern mit konz. HCl wurde die Lösung eingeengt und mehrmals mit Äther ausgezogen. Eindampfen der über $MgSO_4$ getrockneten Ätherlösung ergab 2.1 g(47 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 213-214° (aus Wasser).

$C_8H_{12}O_4$ (172.2)	Ber.	C	55.80	H.	7.02
	Gef.		56.28		7.35

E.A.1.4.1.8 ß.ß'-Dimethyl-cis-trans-muconsäure-dimethylester (XXXVI)

12 g XXXIIIb wurden 2 Stdn. im Ölbad auf 150-160° erhitzt und anschließend i. Vak. destilliert. 11.2 g (93% d. Th.) farblose Flüssigkeit, $Sdp._{13}$: 135-136°, n_D^{20} : 1.4838.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2)	Ber.	C	60.60	H	7.12	OCH_3	31.32
	Gef.		60.40		7.36		32.25

E.A.1.4.1.9 1.4.-Dicarbomethoxy-5.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrobenzol-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (XXXVII)

2.5 g (0.126 Mol) XXXVI und 1.23 g (0.126 Mol) MSA wurden 1 Std, auf 180° erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches und Aufnehmen in 10 ccm abs. Äther schieden sich bei Zugabe von 2 ccm Cyclohexan 1.03 g (28% d. Th.) Kristalle vom Schmp. 130-140° ab. Umkristallisieren aus Äther/Petroläther lieferte farblose Prismen, Schmp. 142-144°.

$C_{14}H_{16}O_7$ (296.3)	Ber.	C	56.74	H	5.45	OCH_3	20.95
	Gef.		56.88		5.48		21.32

Charakteristische IR-Banden: 1780 und 1860/cm (Anhydrid), 1715 und 1740/cm (aufgesp.Esterbande).

E.A.1.4.1.10 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-dimethyl-mellophansäure-tetramethylester (XXXVIII)

3 g XXXVII wurden in 200 ccm Methanol unter Zusatz von 1 ccm H_2SO_4 konz. 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die erkaltete Lösung mit 5-proz. methanol. KOH neutralisiert, i. Vak. auf 1/4 des ursprünglichen Volumens eingeengt, mit 50 ccm Wasser versetzt und mehrmals ausgeäthert. Trocknen der vereinigten Ätherauszüge über $MgSO_4$ und Eindampfen lieferte ein hellgelbes Öl, das beim Aufnehmen in 10 ccm Äther und Abkühlen auf -20° 850 mg (25% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 94-95° ergab.

$C_{16}H_{22}O_8$ (342.3)	Ber.	C	56.14	H	6.48	OCH_3	36.27
	Gef.		55.93		6.94		37.67

E.A.1.4.2.1 3-n-Butyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (XLa)

10 g MSA, 4 g Benzophenon und 40 g n-Hexin-(1) (Fluka) in 90 ccm Aceton wurden 50 Stdn. bei 20° bestrahlt. Eindampfen der Lösung lieferte ein gelbbraunes Öl, das in 75 ccm Äther aufgenommen wurde. Die Ätherlösung wurde zweimal mit je 50 ccm 2 n Sodalösung ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der vereinigten Sodaauszüge mit konz. HCl schied sich ein Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Beim Einengen und Abkühlen kristallisierten 4.8 g (52% d. Th., bez. auf umgesetztes MSA) farblose Prismen vom Schmp. 105-109°.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2)	Ber.	C	60.60	H	7.12
	Gef.		60.35		7.09

Molgewicht: 187 (kryosk. in Benzol)

5.44 g MSA blieben unumgesetzt und ließen sich neben 3.75 g Benzophenon und 4.6 g braunem Harz wie unter E.A.1.3.1.1 beschrieben zurückgewinnen.

Ein gleicher Ansatz, jedoch ohne Sensibilisator, lieferte kein Addukt.

E.A.1.4.2.2 3-n-Butyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XL)

3 g XLa wurden mit überschüssigem Acetylchlorid unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Acetylchlorides resultierte ein hellgelbes Öl, das i. Vak. destilliert wurde, $Sdp._{0.1}$: 140-143°.

$C_{10}H_{12}O_3$	(180.2)	Ber.	C	66.65	H	6.71
		Gef.		66.41		6.62

E.A.1.4.3 Bestrahlung von MSA und 3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3)-acetat in Aceton

10 g MSA, 4 g Benzophenon und 75 g 3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3)-acetat (45) in 70 ccm Aceton wurden 48 Stdn. bei 20° bestrahlt. Eindampfen der Lösung lieferte einen öligen Rückstand, der in 75 ccm abs. Äther aufgenommen wurde. Nach Zusatz von 15 ccm Petroläther (40-60°) schieden sich 5.8 g (69% d. Th., bez. auf umgesetztes MSA) farblose Kristalle ab, Schmp. 75-76° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

$C_{12}H_{14}O_5$	(238.2)	Ber.	C	60.50	H	5.92	CH_3CO 18.06
		Gef.		60.34		6.04	17.75

Molgewicht: 231 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Charakteristische IR-Banden: 1780 und 1855/cm (Anhydrid), 1730/cm (Ester).

6.54 g unumgesetztes MSA und 3.7 g Benzophenon sowie 1.8 g braunes Harz wurden nach der Vorschrift E.A.1.1.2.0 isoliert.

Ohne Benzophenon unter sonst gleichen Bedingungen wurde kein Addukt erhalten.

E.A.1.4.4 Bestrahlung von MSA und 1-Äthinyl-cyclohexanol-(1)-acetat in Aceton

Eine Lösung von 10 g MSA, 4 g Benzophenon und 80 g 1-Äthinyl-cyclohexanol-(1)-acetat (65) in 70 ccm Aceton wurde 48 Stdn. bei 20° bestrahlt. Nach Abdestillieren des Acetons und des Alkinolacetates i. Vak. bei 15 mm verblieb ein gelbbrauner, öliger Rückstand. Dieser wurde in 75 ccm Äther aufgenommen, Beim Stehenlassen schieden sich 13.5 g (74 % d. Th., bez. auf umgesetztes MSA) Kristalle vom Schmp. 119-122° ab. Umkristallisieren aus n-Hexan lieferte farblose Prismen vom Schmp. 122-124°.

$C_{14}H_{16}O_5$	(264.3)	Ber.	C 63.62	H 6.10	CH_3CO	16.28
		Gef.	63.69	6.07		17.30

Molgewicht: 243 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Charakteristische IR-Banden: 1780 und 1855/cm (Anhydrid), 1730/cm (Ester)

3.2 g unumgesetztes MSA und 3.8 g Benzophenon wurden wie unter E.A.1.1.2.0 angegeben zurückgewonnen. Außerdem fielen noch 2.1 g gelbbraunes Harz an.

Ein gleicher Versuch lieferte ohne Sensibilisator 3.2 g Addukt.

E.A.1.4.5.1 Bestrahlung von MSA und Butin-(1)-ol-(3)-acetat in Aceton

Eine Lösung von 10 g MSA, 4 g Benzophenon und 64 g Butin-(1)-ol-(3)-acetat (73) in 70 ccm Aceton wurden 48 Stdn. bei 20° bestrahlt. Eindampfen der Lösung lieferte ein braunes Öl, das in wenig Äther aufgenommen wurde. Hierbei blieben 7.1 g zähe Substanz ungelöst, von der abdekantiert wurde. Der ätherunlösliche Anteil ließ sich weder kristallisieren noch destillieren. IR-Spektrum: 1750 und 1850/cm (Anhydrid).

E.A.1.4.5.2 Bestrahlung von MSA und Butin-(2)-diol-(1.4)-diacetat in Aceton

Ein gleicher Ansatz wie oben unter Verwendung von 80 g Butin-(2)-diol-(1.4)-diacetat (29) lieferte nach 48-stdg. Bestrahlung bei gleicher Aufarbeitung 16.2 g braune Schmiere, aus der sich kristalline Produkte nicht isolieren ließen. IR-Spektrum: 1750 und 1875/cm (Anhydrid).

E.A.1.4.6.1 Bestrahlung von MSA in 3-Brom-propin-(1)

10 g MSA und 4 g Benzophenon in 150 ccm 3-Brom-propin-(1) (Schuchardt) wurden 16 Stdn. bei 18° bestrahlt. Nach Eindampfen der Lösung verblieb ein brauner Rückstand, der mehrmals mit heißem Petroläther behandelt wurde. Aus den vereinigten Petrolätherauszügen kristallisierten beim Einengen und Abkühlen 3.2 g Benzophenon, Schmp. 45-47°. Der in Petroläther unlösliche Anteil wurde aus Benzol umkristallisiert und lieferte 8.3 g MSA, Schmp. 49-51°. Außerdem wurden aus der Benzollösung noch 4.5 g dunkelbraunes Harz isoliert, das keine weiteren kristallinen Produkte enthielt.

E.A.1.4.6.2 Bestrahlung von MSA in 3-Chlor-propin-(1)

Ein gleicher Ansatz wie oben in 150 ccm 3-Chlor-propin-(1) (Schuchardt) 48 Stdn. bei 20° bestrahlt, ergab nach Abdestillieren des Alkins einen braunen, schmierigen Rückstand, aus dem sich 8.9 g MSA, 3.7 g Benzophenon und 4.4 g braunes Harz gewinnen ließen.

E.A.2.0 Zurückgewinnung von Benzophenon und unumgesetztem DMSA

Zur Isolierung von unumgesetztem DMSA und Benzophenon wurden die nach Abtrennen der Addukte verbliebenen Rückstände in wenig Benzol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Beim Eluieren mit Benzol/Cyclohexan-Gemisch ließ sich aus den ersten Fraktionen Benzophenon neben wenig hellgelbem Öl gewinnen. Aus den folgenden Fraktionen konnte das unumgesetzte DMSA isoliert werden, das nach Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 93-95° schmolz. Die jeweils am Säulenkopf haftenden dunkelbraunen Schmieren ließen sich mit Methanol oder Chloroform eluieren, eine Auftrennung gelang jedoch nicht.

E.A.2.1.1 7.8-Dimethyl-bicyclo [4.2.0] octan-dicarbonsäure-(7.8)-anhydrid

Nach 24-stdg. Bestrahlung bei 60° von 6 g DMSA und 4 g Benzophenon in 180 ccm Cyclohexen (BASF) und Abziehen des Cyclohexens resultierten 12.7 g eines hellgelben Öles. Nach Aufnehmen in wenig abs. Äther wurde das Reaktionsprodukt in der Kälte mit Petroläther ausgefällt und aus Äther/Petroläther umkristallisiert. 4.7 g (95% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) farblose Blättchen, Schmp. 66-68°.

$C_{12}H_{16}O_3$ (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74
Gef. 69.16 7.66

Molgewicht: 192 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Äquiv.-Gewicht: 96 (titriert gegen Phenolphthalein)

Neben dem Addukt wurden 3.0 g unumgesetztes DMSA und 3.8 g Benzophenon wie unter E.A.2.0 beschrieben isoliert.

Unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch ohne Sensibilisator, bildeten sich 1.5 g Additionsprodukt.

E.A.2.1.2 7.8-Dimethyl-bicyclo [4.2.0] octan-dicarbonsäure-(7.8)

Durch Auflösen von reinem Anhydrid in kalter 2 n NaOH, Ausfällen mit verd. HCl und Umkristallisieren aus Wasser wurden farblose Kristalle, Schmp. 188-189°, Sublp. 160°, erhalten.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02
Gef. 63.92 8.00

Molgewicht: 207 (nach RAST in Campher)

Äquiv.-Gew.: 113.5 (titriert gegen Phenolphthalein)

p-Bromphenacylester:

Schmp. 158°

$C_{28}H_{28}Br_2O_6$ (620.3) Ber. C 54.21 H 4.55 Br 25.76
Gef. 53.86 4.73 25.54

Molgewicht: 569 (nach RAST in Campher)

E.A.2.1.3 1.2.3-Trimethyl-3-[2.2-dimethylpropyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid

Ein gleichartiger Ansatz wie im vorhergehenden Beispiel in 150 ccm 2.4.4-Trimethyl-penten-(1) (Chem. Werke Hüls) wurde 45 Stdn. bei 20° bestrahlt. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein hellgelbes Öl. Nach Aufnehmen in Äther und Zugabe von Petroläther erhielt man 7.2 g (98% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) farblose Kristalle, Schmp. 100-102° (aus Methanol/Wasser).

$C_{14}H_{22}O_3$ (238.3) Ber. C 70.55 H 9.31
Gef. 70.31 9.39

Molgewicht: 245 (nach RAST in Campher)

2.15 g DMSA und 3.45 g Benzophenon wurden wie unter E.A.2.0 beschrieben zurückgewonnen.

Ein gleicher Ansatz, jedoch ohne Benzophenon, lieferte 1.2 g Addukt.

E.A.2.1.4 1.2.3.3.4.4-Hexamethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid

8 g DMSA und 4 g Benzophenon in 150 ccm Tetramethyläthylen (46) wurden 24 Stdn. bei 50° bestrahlt. Nach Abziehen des Olefins verblieben 13.3 g eines hellgelben Öles. Nach Aufnehmen in 80 ccm 2 n NaOH, Ausäthern und Ansäuern mit konz. HCl wurde der Niederschlag abfiltriert und aus Wasser/Methanol umkristallisiert. 2.8 g farblose Nadeln, die ab 85° sublimieren.

$C_{12}H_{18}O_3$ (210.3) Ber. C 68.54 H 8.63
Gef. 68.72 8.52

Molgewicht: 190 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

E.A.2.2.1 3-Acetoxy-1.2-dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid

Die 40-stdg. Bestrahlung bei 20° von 6 g DMSA und 4 g Benzophenon in 160 ccm Vinylacetat (Schuchardt) lieferte nach Abdestillieren des Vinylacetates einen gelblichen, öligen Rückstand, der i. Vak. fraktioniert wurde. Die Fraktion vom $Sdp._{0.1}$: 120-124° (Badtemperatur: 150-160°) kristallisierte beim Stehen bei Raumtemperatur vollständig. 6.3 g (67% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) derbe Prismen, Schmp. 66-69° (aus Cyclohexan/Benzol).

$C_{10}H_{12}O_5$ (212.2) Ber. C 56.60 H 5.70
Gef. 56.60 5.83

Molgewicht: 230 (kryosk. in Benzol)

Charakteristische IR-Banden: 1775 und 1845/cm (Anhydrid), 1745/cm (Ester).

0.4 g DMSA, 3.1 g Benzophenon und 3.8 g gelbes Harz wurden wie unter E.A.2.0 beschrieben isoliert.

Ohne Sensibilisator unter sonst gleichen Bedingungen entstanden 0.8 g Addukt.

E.A.2.2.2 1-Acetoxy-6.7-dimethyl-bicyclo [3.2.0] heptan-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid

8 g DMSA, 4 g Benzophenon und 70 g Cyclopentanonenolacetat (38) in 80 ccm Aceton wurden 73 Stdn. bei 20° bestrahlt. Der nach Eindampfen der Lösung resultierende Rückstand wurde in 75 ccm abs. Äther aufgenommen. Bei Zugabe von Petroläther schieden sich 11.2 g (79% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) farblose Kristalle vom Schmp. 148-150° (aus Tetrachlorkohlenstoff) ab.

$C_{13}H_{16}O_5$ (252.2) Ber. C 61.90 H 6.39
Gef. 61.65 6.38

Molgewicht: 244 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Charakteristische IR-Banden: 1745/cm (Ester), 1775 und 1850/cm (Anhydrid).

0.9 g DMSA blieben unumgesetzt und ließen sich neben 3.6 g Benzophenon und 1.8 g gelber Schmiere nach Vorschrift E.A.2.0 zurückgewinnen.

Aus einem Ansatz wie oben, jedoch ohne Benzophenon, wurden 1.4 g Addukt erhalten.

E.A.2.2.3 1-Acetoxy-7.8-dimethyl-bicyclo [4.2.0] octan-dicarbonsäure-(7.8)-anhydrid

Ein gleicher Ansatz wie oben unter Verwendung von 70 g Cyclohexanonenolacetat (38) wurde 42 Stdn. bei 20° bestrahlt. Die Aufarbeitung lieferte ein hellgelbes Öl, das in Äther aufgenommen wurde. Bei Zugabe von Petroläther (40-60°) schieden sich 10.6 g (72% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) Kristalle ab. Schmp. 127-128° (aus Cyclohexan).

$C_{14}H_{18}O_5$ (266.3) Ber. C 63.14 H 6.81
Gef. 63.32 6.93

Molgewicht: 252 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Charakteristische IR-Banden: 1750/cm (Ester), 1785 und 1845/cm (ges. Anhydrid).

1.0 g DMSA blieben unumgesetzt. Außerdem ließen sich 2.9 g Benzophenon und 3.2 g gelbes Öl nach E.A.2.0 zurückgewinnen.

Ein Ansatz unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne Benzophenon, lieferte kein Addukt.

E.A.2.3.1 1.2.3.3-Tetramethyl-4-chlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid

6 g DMSA und 4 g Benzophenon in 150 ccm 1-Chlor-2-methyl-propen-(1) (Chem. werke Hüls) wurden 30 Stdn. bei 20° bestrahlt. Nach Eindampfen der braunen Reaktionslösung blieben 11.6 g eines braunen Öles zurück. Durch Aufnehmen in abs. Äther und Zugabe von Petroläther schieden sich leicht verunreinigte Kristalle ab. Umkristallisieren aus wenig Äther ergab 2.2 g (66% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) farblose Nadeln, Schmp. 159-160°, Sublp. 120°.

$C_{10}H_{13}ClO_3$ (216.7)	Ber.	C 55.43	H 6.05	Cl 16.36
	Gef.	55.38	6.00	16.21

Molgewicht: 205 (nach RAST in Campher)

Daneben ließen sich 4.05 g DMSA und 3.1 g Benzophenon wie unter E.A.2.0 beschrieben zurückgewinnen.

Aus einem Ansatz wie oben wurden in Abwesenheit von Benzophenon 0.24 g Addukt erhalten.

E.A.2.3.2.1 1.2-Dimethyl-3.4-cis-dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XLIII)

Eine Lösung von 3 g DMSA und 4 g Benzophenon in 150 ccm cis-Dichloräthylen (Aldrich Chemicals Co.) wurde 24 Stdn. bei 10°

bestrahlt. Die gelbbraune Reaktionslösung hinterließ nach Abdampfen des Dichloräthylens einen dunkelbraunen, zähen Rückstand. Nach Aufnehmen in 50 ccm Äther und Stehenlassen mit 50 ccm Petroläther schieden sich 1.1 g (78% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) farblose Prismen ab, die, aus Chloroform umkristallisiert, bei 142° schmolzen.

$C_8H_8Cl_2O_3$	(223.1)	Ber.	C	43.08	H	3.62	Cl 31.79
		Gef.		43.17		3.65	31.90

Molgewicht: 233 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

2.2 g DMSA blieben unumgesetzt und ließen sich neben 3.5 g Benzophenon und 2.4 g dunkelbraunem Teer nach E.A.2.0 isolieren.

E.A.2.3.2.2 cis,cis,trans-1.2-Dimethyl-3.4-dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XLIV)

Nach der Bestrahlung (24 Stdn., 10°) von 3 g DMSA und 4 g Benzophenon in 150 ccm trans-Dichloräthylen (Aldrich Chemicals Co.) waren 160 mg (23% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) eines Stoffes ausgefallen, der als dimeres DMSA (IR-Spektrum, Schmp.) identifiziert wurde. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben und lieferte 0.8 g (65% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) Addukt, Schmp. 110-111° (aus Benzol).

$C_8H_8Cl_2O_3$	(223.1)	Ber.	C	43.08	H	3.62	Cl 31.79
		Gef.		42.86		3.68	31.74

Molgewicht: 229 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Nach E.A.2.0 konnten 2.3 g DMSA, 3 g Benzophenon und 2.6 g eines dunkelbraunen Harzes erhalten werden.

Ohne Sensibilisator bei sonst gleicher Arbeitsweise wurde kein Addukt gebildet.

E.A.2.3.3.1 1.2-Dimethyl-3.3.4-trichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XLV)

8 g DMSA und 4 g Benzophenon in 150 ccm Trichloräthylen (Merck, Darmstadt) wurden 32 Stdn. bei 10° bestrahlt. Während der Bestrahlung färbte sich die Lösung braun; gleichzeitig fielen 70 mg (2% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) dimeres DMSA aus. Nach Abdestillieren des Trichloräthylens verblieb eine dunkelbraune Masse. Aufnehmen in 75 ccm abs. Äther, Einengen und Abkühlen lieferte 5.6 g (90%d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) farblose Nadeln, Schmp. 172-173° (aus Äther/Petroläther).

$C_8H_7Cl_3O_3$ (257.5)	Ber.	C	37.31	H	2.74	Cl	41.31
	Gef.		37.41		2.80		41.05

Molgewicht: 250 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

4.95 g DMSA und 3.2 g Benzophenon ließen sich wie unter E.A.2.0 beschrieben zurückgewinnen.

Ein gleicher Ansatz wie oben bestrahlt, jedoch ohne Benzophenon, ergab 3.6 g Addukt.

E.A.2.3.3.2 1.2-Dimethyl-3.4-dichlor-cyclobuten-(3)-cis-dicarbonsäure-(1.2) (XLVI)

Zu einer Lösung von 17 g XLV in 50 ccm abs. Äthanol wurde eine Lösung von 18 g KOH in 150 ccm abs. Äthanol in 10 Min. zugetropft. Anschließend wurde 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, filtriert und der Niederschlag mit 30 ccm Wasser versetzt. Nach Ansäuern mit 15 ccm konz. HCl fielen 11.4 g (72 % d. Th.) XLVI vom Schmp. 172° (aus Äther/Petroläther) aus.

$C_8H_8Cl_2O_4$ (239.1)	Ber.	C	40.20	H	3.37	Cl	29.67
	Gef.		40.34		3.41		30.49

Molgewicht: 240 (nach RAST in Campher)

Bei der HCl-Abspaltung mittels einer Kaliumäthylat-

lösung bildete sich neben der freien Säure XLVI auch deren Halbäthylester, Schmp. 108°.

$C_{10}H_{12}Cl_2O_4$	(267.1)	Ber.	C 44.96	H 4.53	Cl 26.55	OC_2H_5	16.87
		Gef.	44.94	4.62	26.66		16.52

Molgewicht: 269 (nach RAST in Campher)

E.A.2.3.3.3 1.2-Dimethyl-3.4-dichlor-cyclobuten-(3)-cis-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XLVII)

Aus XLVI mittels Diazomethan, Ausbeute quantitativ. Schmp. 96-97° (aus Äther oder Methanol).

$C_{10}H_{12}Cl_2O_4$	(267.1)	Ber.	C 44.96	H 4.53	Cl 26.55	OCH_3	21.79
		Gef.	45.27	4.52	27.86		23.22

Molgewicht: 253 (nach RAST in Campher)

Die $LiAlH_4$-Reduktion von XLVII liefert in 49-proz. Ausbeute XLIX, Schmp. 76-78°. Nach Mischschmp. und IR-Spektrum identisch mit XLIX aus XLVIII.

E.A.2.3.3.4 1.2-Dimethyl-1.2-bis-hydroxymethyl-3.3.4-trichlor-cyclobutan (XLVIII)

Zu einer Suspension von 420 mg $LiAlH_4$ in 100 ccm Äther wurden 2.6 g XLV in abs. Äther innerhalb 15 Min. unter Rühren zugetropft. Nach 30 Min. Stehen bei Zimmertemperatur, Zugabe von 50 ccm gesättigter NH_4Cl-Lösung und Filtration wurde die Ätherphase zweimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben 220 mg (8.8% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 203° (Zers.), aus Äther/Petroläther zurück.

$C_8H_{13}Cl_3O_2$	(247.6)	Ber.	C 38.82	H 5.29	Cl 42.98	
		Gef.	38.77	5.26	42.49	

Molgewicht: 277 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

E.A.2.3.3.5 1.2-Dimethyl-1.2-bis-hydroxymethyl-3.4-dichlor-cyclobuten-(3) (XLIX)

200 mg XLVIII wurden in 20 ccm 2 n NaOH 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltriert. Umkristallisieren aus Wasser oder Petroläther ergab 23 mg farblose Blättchen, Schmp. 76-78°.

$C_8H_{12}Cl_2O_3$	(211.1)	Ber.	C	45.52	H	5.73	Cl 33.59
		Gef.		45.66		5.81	33.14

Molgewicht: 215 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

E.A.2.3.3.6 α.α'-Dimethyl-ß.ß'-dichlor-muconsäure-dimethylester (La)

2 g XLVII wurden 20 Min. im Ölbad auf 140° erhitzt und anschließend i. Vak. destilliert. In quantitativer Ausbeute wurde La erhalten. Sdp.$_{0.2}$: 53-54°, n_D^{20} : 1.4989.

$C_{10}H_{12}Cl_2O_4$	(267.1)	Ber.	C	44.96	H	4.53	
		Gef.		45.07		4.66	
		Ber.	Cl	26.55	OCH_3	21.79	
		Gef.		26.68		23.18	

Molgewicht: 266 (kryosk. in Benzol)

E.A.2.3.3.7 α.α'-Dimethyl-ß.ß'-dichlor-muconsäure (Lb)

2 g La und 10 ccm 2 n NaOH wurden 25 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten schied sich beim Ansäuern mit konz. HCl ein hellgelbes Öl ab, das beim Anreiben kristallisierte. Abpressen auf Ton lieferte 1.5 g (84% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 164-165° (aus Benzol).

$C_8H_8Cl_2O_4$	(239.0)	Ber.	C	40.20	H	3.37	Cl 29.67
		Gef.		40.47		3.36	29.80

Molgewicht: 219 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

E.A.2.3.3.8 Hydrierung von Lb zur meso-α.α'-Dimethyl-adipinsäure (LI)

2.4 g Lb und 4 g NaOH in 125 ccm Methanol wurden unter Zusatz von 2 Spatelspitzen Raney-Nickel 3.5 Stdn. bei Raumtemperatur im Autoklaven (160 atü H_2) geschüttelt. Anschließend wurde noch eine weitere Std. bei 80° hydriert. Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen i. Vak. bei 12 mm ergab einen farblosen Rückstand, der in 30 ccm Wasser aufgenommen und mit konz,. HCl angesäuert wurde. 1.35 g (77% d. Th.) farblose Prismen, Schmp. 142-143° (aus Wasser), Lit. (63) : 143°. Mischschmp. mit authentischer meso-α.α'-Dimethyladipinsäure war ohne Depression. Die IR-Spektren zeigten völlige Übereinstimmung.

E.A.2.3.3.9 2-Chlor-1-methyl-penten-(1)-in-(3)-carbonsäure-(1) (LIII)

240 mg Lb in 10 ccm 0.1 n NaOH wurden im Bombenrohr 75 Min. auf 240° erhitzt. Nach Abkühlen, Ansäuern mit konz. HCl und Einengen schieden sich farblose Nadeln ab (Ausbeute bis zu 10%). Schmp. 124-126° (aus Wasser).

$C_7H_7ClO_2$ (158.6)	Ber.	C	53.01	H	4.45	Cl	22.36
	Gef.		52.99		4.26		22.64

Charakteristische IR-Banden: 2227/cm (C≡C), 1695/cm (α.ß-unges. COOH), 1587/cm (konj. C=C).

UV-Spektrum: $\tilde{\nu}_{max}$: 41.0 x 10^3 cm^{-1}, ε= 9500

E.A.2.3.4.1 3.3.4.4-Tetrachlor-1.2.-dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid

10 g DMSA und 4 g Benzophenon in 100 ccm Tetrachloräthylen (Merck, Darmstadt) und 50 ccm Aceton wurden 48 Stdn.

bei 20° bestrahlt. Während des Versuches fielen 5.62 g (83% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) dimeres DMSA aus. Filtrieren vom Niederschlag und Eindampfen des Filtrates i. Vak. (40°/12mm) ergab einen dunkelbraunen, öligen Rückstand, der in 50 ccm abs. Äther aufgenommen wurde. Beim Stehenlassen und Abkühlen schieden sich farblose Kristalle ab. Durch weiteres Einengen und Abkühlen ließen sich so insgesamt 260 mg (2% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) Addukt gewinnen. Die Substanz schmilzt im verschlossenen Röhrchen nicht unter 300°. Sublimation ab 185°.

$C_8H_6Cl_4O_3$	(292.0)	Ber.	C 32.90	H 2.07	Cl 48.58
		Gef.	33.14	2.19	48.24

Molgewicht: 271 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Neben dem Addukt und dem dimeren DMSA ließen sich wie unter E.A.2.0 beschrieben 3.8 g unumgesetztes DMSA und 3.2 g Benzophenon wiedergewinnen.

Ein Ansatz unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne Benzophenon, lieferte kein Addukt. Es wurden lediglich 0.2 g dimeres DMSA erhalten.

E.A.2.4.1 <u>1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid</u>

Nach 22-stdg. Bestrahlung bei 20° von 6 g DMSA und 4 g Benzophenon in 170 ccm Butin-(2) (Chem. Werke Hüls) und Eindampfen der Lösung verblieb ein Rückstand, aus dem sich beim Stehenlassen Kristalle abschieden. 3.4 g (72 % d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) farblose Nadeln, Schmp. 95-96° (aus Petroläther), Sublp. 80°.

$C_{10}H_{12}O_3$	(180.2)	Ber.	C 66.65	H 6.71
		Gef.	67.05	6.35

Molgewicht: 195 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Charakteristische IR-Banden: 1710/cm (C=C), 1790 und 1835/cm (Anhydrid).

2.7 g unumgesetztes DMSA und 3.2 g Benzophenon ließen sich wie unter E.A.2.0 beschrieben zurückgewinnen. Daneben wurden noch 2.8 g braunes Harz erhalten.

Ohne Sensibilisator bildeten sich 0.3 g Addukt.

E.A.2.4.2 Bestrahlung von DMSA in 3-Chlor-propin-(1)

8 g DMSA und 4 g Benzophenon in 150 ccm 3-Chlor-propin-(1) (Schuchardt) wurden 48 Stdn. bei 20° bestrahlt. Eindampfen der Lösung hinterließ einen braunen Rückstand, der in 35 ccm abs. Benzol aufgenommen und an Kieselgel (sauer aktiviert, 24 Stdn. bei 60° getrocknet) chromatographiert wurde. Beim Eluieren mit einem Benzol/Cyclohexan-1:1-Gemisch ließen sich in der angegebenen Reihenfolge 2.8 g Benzophenon, 4.9 g unumgesetztes DMSA, 2.3 g Addukt (47% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) und 4.1 g braune Schmieren isolieren. Das Addukt wurde aus Cyclohexan umkristallisiert. Schmp. 81-82°.

$C_9H_9ClO_3$ (200.6)	Ber.	C	53.88	H	4.52	Cl	17.68
	Gef.		53.61		4.64		17.34

Molgewicht: 218 (kryosk. in Benzol)

Charakteristische IR-Banden: 1650/cm (C=C), 1790 und 1850/cm (Anhydrid).

Ohne Sensibilisator wurde kein Addukt erhalten.

E.A.2.4.3 3-Brom-4-methylen-1.2-dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (LV)

Ein gleicher Ansatz wie im vorstehenden Beispiel in 150 ccm 3-Brom-propin-(1) (Schuchardt) lieferte bei gleicher Aufarbeitung 1.85 g (45% d. Th., bez. auf umgesetztes DMSA) Addukt, Schmp. 90-91° (aus Cyclohexan).

$C_9H_9BrO_3$ (245.1) Ber. C 44.10 H 3.70 Br 32.61
Gef. 44.06 3.87 32.91

Molgewicht: 240 (kryosk. in Dimethylsulfoxid)

Charakteristische IR-Banden: 622 und 1630/cm ($C=CH_2$), 1790 und 1840/cm (Anhydrid). ε_{622} : 0.46.

5.9 g DMSA, 3.4 g Benzophenon und 3.7 g braunes Harz wurden wie beim Versuch E.A.2.4.2 beschrieben isoliert.

Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, jedoch ohne Benzophenon, entstand kein Addukt.

E.B.2.2.1 Bestrahlung von Benzophenon in Isopropanol in Gegenwart verschiedener Inhibitoren

15 g Benzophenon und 0.100 - 0.416 Mole Inhibitor (s. Tab. 9, S. 61) in 150 ccm abs. Isopropanol wurden 1 Std. bei 20° bestrahlt. Während der Bestrahlungen ausgefallenes Benzpinakon wurde abgesaugt und getrocknet. Das Filtrat hinterließ nach Eindampfen einen teilweise kristallinen Rückstand, der in Petroläther (100-120°) aufgenommen wurde. Ungelöstes wurde abfiltriert und nach mehrmaligem Digerieren mit Petroläther mit dem während der Bestrahlung ausgefallenen Benzpinakon vereinigt.

Bei Verwendung von MSA und DMSA als Inhibitoren wurde nach Abtrennen vom gebildeten Dimeren (bei DMSA) die Lösung eingedampft, der erhaltene Rückstand in Äther aufgenommen und mit 2 n Na_2CO_3 ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Ätherphase über Natriumsulfat und Eindampfen wurde der resultierende Rückstand wie oben aufgearbeitet.

E.B.2.2.2 Photosensibilisierte Isomerisierung der 1.2-Dichloräthylene

Nach 24-stdg. Bestrahlung ($\lambda > 334$ nm) von 4 g Benzophenon in 180 ccm reinem trans-Dichloräthylen und Abdestillieren des Chlorolefins ließen sich im Destillat gaschromatographisch 13% cis-Dichloräthylen nach weisen. 3.85 g Benzophenon konnten zurückgewonnen werden.

Ein gleicher Versuch unter Verwendung von reinem cis-Dichloräthylen ergab 5% trans-Dichloräthylen. 3.9 g Benzophenon ließen sich zurückgewinnen.

E.B.2.5.1 Bestrahlung von MSA und cis-Dichloräthylen in 1.1.2.2-Tetrachloräthan

Nach 47-stdg. Bestrahlung von 10 g MSA, 4 g Benzophenon und 40 g cis-Dichloräthylen in 180 ccm 1.1.2.2-Tetrachloräthan waren 1.56 g Kristalle ausgefallen. Absaugen vom Niederschlag und Eindampfen des Filtrates i.V. bei 15 mm ergab einen öligen Rückstand. Beim Digerieren des Rückstandes mit wenig trockenem Äther blieben 1.3 g Kristalle ungelöst, die abgesaugt und mit dem während der Bestrahlung auskristallisierten Niederschlag vereinigt wurden. Schmp. des Gemisches : 152-190°.

Nach Auswertung des IR-Spektrums besteht das Addukt-gemisch aus gleichen Anteilen von XXVIII und XXIX.

E.B.2.5.2 Bestrahlung von MSA und cis-Dichloräthylen in Tetrachlorkohlenstoff

5 g MSA, 4 g Benzophenon und 40 g cis-Dichloräthylen in 180 ccm Tetrachlorkohlenstoff (über P_2O_5 destilliert) wurden bei 22° bestrahlt. Nach 24 Stdn. waren 2.7 g Kristalle vom Schmp. 158-165° ausgefallen. Durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril ließen sich 1.1 g reines XXIX vom Schmp.

181-182° gewinnen. Daneben wurde noch eine Mischfraktion erhalten, die nach Auswertung des IR-Spektrums 60% XXIX und 40% XXVIII enthielt.

E.B.2.5.3 Bestrahlung von MSA und cis-Dichloräthylen in Aceton

10 g MSA, 4 g Benzophenon und 40 g cis-Dichloräthylen wurden in 180 ccm Aceton (über $KMnO_4$ dest.) 24 Stdn. bei 20° bestrahlt. Nach Abdestillieren des Acetons und cis-Dichloräthylens verblieb ein öliger Rückstand, der in 75 ccm abs. Äther aufgenommen wurde. Hierbei schieden sich 2.8 g reines XXVIII ab. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Stehenlassen 1.2 g Adduktgemisch vom Schmp. 175-185° aus, das sich nach IR-Spektrum aus 70% XXVIII und 30% XXIX zusammensetzt.

Lebenslauf

Am 19. Februar 1933 wurde ich, Willy H a r t m a n n, als ältester Sohn des Kaufmanns Karl Hartmann und seiner Ehefrau Karolina, geb. Krapp, in Kassel geboren.

Vom April 1939 bis April 1943 besuchte ich die Volksschule in Kassel-Kirchditmold und anschließend die Adolf-Hitler-Oberschule in Kassel. Im Oktober 1943 wurde ich nach Neustadt Krs. Marburg/Lahn evakuiert, wo ich am Unterricht der dortigen Hauptschule teilnahm. Nach Kriegsende kehrte ich nach Kassel zurück und wurde Schüler des Realgymnasiums Wesertor. Hier bestand ich Ostern 1953 mein Abitur.

Im Wintersemester 1953/54 nahm ich das Chemiestudium an der Westfälischen Landesuniversität Münster auf und wechselte nach zwei Semestern zur Georg-August-Universität in Göttingen. Im Mai 1957 bestand ich dort mein Diplomvorexamen und begann 1959 am Org.-Chem.-Institut unter der Leitung von Prof. Dr. B. Franck mit meiner Diplomarbeit „ Zur Synthese und Biogenese der Dehydropiperidin-Alkaloide aus Sedum acre und Lobelia inflata". Im November 1960 bestand ich das Diplomhauptexamen mit der Gesamtnote „ Gut".

Seit Dezember 1960 arbeite ich am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. G.O. Schenck. Im April 1961 begann ich dort mit meiner Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren :

Asmus, Brockmann, Deuticke, Flammersfeld, Franck, Glemser, Jost, Kappler, Klemm, Kramer, Micheel, Musso, Schäfer, Schenck, Schneider, Seifert, Seith und Specker.